

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки *Химия, физика и механика материалов*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ

Студент 2 курса

Минич Яна Андреевна

Уровень/ступень образования:

магистратура

Заведующий кафедрой:

профессор, доктор химических наук

Александр Матвеевич Тойкка

Научные руководители:

профессор, доктор химических наук

Ирина Алексеевна Зверева

ассистент, кандидат химических наук

Олег Игоревич Силуков

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

1. Введение	2
2. Литературный обзор	4
2.1. Структура и свойства перовскитов и перовскитоподобных соединений	4
2.1.1. Перовскитоподобные оксиды	4
2.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды	6
2.1.3. Химические превращения слоистых перовскитоподобных оксидов	12
2.1.3.1 Реакции ионного обмена	13
2.1.3.2 Протонирование слоистых перовскитоподобных оксидов	16
2.1.3.3 Кислотное выщелачивание	18
2.1.3.4 Реакции интеркаляции и эксфолиации	23
2.1.3.5 Топохимическая конденсация	28
2.2. Структура и свойства перовскитоподобных висмутсодержащих титанатов	29
2.2.1. Структура исследованных висмутсодержащих перовскитоподобных титанатов	29
2.2.2. Физико - химические свойства висмутсодержащих перовскитоподобных титанатов	32
3. Экспериментальная часть	36
3.1. Трехслойный титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	41
3.1.1. Синтез	41
3.1.2. Исследование возможности получения протонированных форм	46
3.2. Четырехслойная фаза Раддлсдена-Поппера $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	49
3.2.1. Синтез	49
3.2.2. Получение гидратированных фаз	49
3.2.3. Ионный обмен в растворах кислот	53
3.2.4. Термическое разложение протонированной формы $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	65
3.3. Четырехслойная фаза Диона-Якобсона $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	70
3.3.1. Синтез	70
3.3.2. Ионный обмен в растворах кислот и интеркаляция воды в водной среде	71
3.4. Четырехслойные фазы Ауривиллиуса $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ba, Sr, Ca)	75
3.4.1. Синтез	75
3.4.2. Исследование возможности получения протонированных форм	76
3.5. Физические свойства	78
3.5.1. Измерение ширины запрещенной зоны	78
3.5.2. Исследование фотокаталитической активности	81
4. Обсуждение результатов	84
5. Выводы	91

1. Введение

Перовскитоподобные оксиды являются предметом интенсивных исследований с момента открытия и до настоящего времени. Актуальность таких исследований определяется широким спектром их физико-химических свойств. Подобные соединения проявляют высокую каталитическую, и в частности фотокаталитическую активность, колоссальное магнетосопротивление, обладают высокой ионной проводимостью, перовскитоподобные оксиды являются перспективными материалами для использования в качестве высокотемпературных ионных проводников в топливных элементах, катализаторов в промышленных реакциях, а также в материалах для очистки воды и воздуха, микроэлектроники и энергетики.

Особый интерес представляет способность слоистых оксидов вступать в топохимические реакции и реакции ионного обмена. Много внимания в настоящее время также уделяется расщеплению (эксфолиации) слоистых оксидов и получению на их основе наночастиц и композитных органо-неорганических материалов.

Протонированные производные слоистых перовскитоподобных оксидов (в которых межслоевые катионы замещены на протоны) представляют особый интерес, так как способны вступать в реакции ионного обмена, интеркалировать молекулы воды и органических соединений с нуклеофильными центрами или неподеленной электронной парой на кислороде, с последующим расщеплением, приводящим к образованию гибридных наночастиц. Для получения протонированных производных в основном используется два способа: замещение щелочных металлов межслоевого пространства в кислой среде (для фаз Раддлсдена-Поппера и Диона-Якобсона) и растворение слоя Bi_2O_2^+ для фаз Ауривиллиуса. Являясь перспективными материалами для каталитических процессов, как правило, проходящих в водной среде, важную роль играет исследование устойчивости данных соединений в воде.

Целями данной работы ставились синтез слоистых висмутсодержащих титанатов и исследование возможности получения их протонированных и гидратированных производных, изучение процессов термического разложения полученных гидратированных и протонированных производных, а также определение

состава, структуры и физико-химических и фотокаталитических свойств полученных соединений.

В качестве объектов исследования выступали трехслойный титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (фаза Ауривиллиуса), четырехслойные титанаты $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ (фазы Ауривиллиуса) четырехслойный титанат $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ (фаза Раддлесдена-Поппера) и четырехслойный титанат $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ (предположительно фаза Диона-Якобсона).

2. Литературный обзор

2.1. Структура и свойства перовскитов и перовскитоподобных соединений

2.1.1. Перовскитоподобные оксиды

Перовскиты - это смешанные оксиды, фториды или нитриды металлов с общей формулой ABX_3 , где А - катион металла группы s-, d- или f-элементов, В - катион малоразмерного переходного металла, а $X = O, F, N$ [1]. Элементарная ячейка таких соединений состоит из октаэдров анионов X с общими вершинами, в центрах которых находятся катионы переходного металла В (октаэдры BX_6), катионы А занимают позиции в центре кубооктаэдра из атомов X (Рисунок 1). Такая структура совпадает со структурой минерала перовскита ($CaTiO_3$), откуда и получили своё названия перовскитоподобные оксиды.

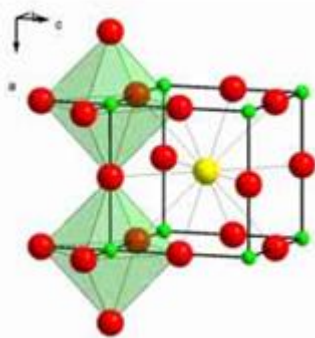


Рисунок 1 Структура ABO_3

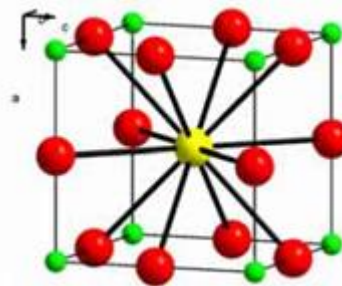


Рисунок 2 Идеальная кубическая структура $SrTiO_3$ [2]

Идеальная структура перовскита является кубической и кристаллизуется в пространственной группе $Pm\bar{3}m-O_h$. В формульной единице ABO_3 перовскитоподобных оксидов А представляет собой катион большего радиуса, а В – меньшего. В таких структурах катион В координирован шестью, а катион А двенадцатью атомами кислорода. На Рисунок 1 показана вершинная связь октаэдров, образующих структуру, в которой центральное положение занимает катион А. Структуру перовскита можно рассматривать как суперструктуру, с каркасом типа ReO_3 , образованную в результате внедрения катионов А в BO_6 октаэдры. В идеальной структуре, где атомы касаются друг друга расстояние В-О равно $a/2$ (а- параметр

кубической элементарной ячейки), в то время как расстояние А-О равно $a/\sqrt{2}$ и сохраняется следующее соотношение между ионными радиусами:

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

Однако, было установлено, что кубическая структура сохранялась в соединениях ABO_3 при отклонении от этого равенства. Чтобы определить отклонение от идеальной ситуации Гольдшмитт ввел фактор толерантности (t), который определяется соотношением:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

Хотя для идеального перовскита t равен единице, кубическая структура перовскита может существовать и при более низких значениях ($0.75 < t < 1.0$). Идеальная кубическая структура наблюдается в редких случаях при высоких температурах и t близких к 1. Изначально считалось, что найденный в природе минерал перовскит $CaTiO_3$ имел кубическую структуру, но позднее было доказано, что его структура имеет ромбическую сингонию. [3]

Идеальный кубический перовскит $SrTiO_3$ имеет $t = 1.00$, $r_A = 1.44 \text{ \AA}$, $r_B = 0.605 \text{ \AA}$ и $r_O = 1.40 \text{ \AA}$. Если катион А меньше идеальной величины, фактор толерантности становится меньше единицы. В результате октаэдр BO_6 наклонится, чтобы заполнить пространство. Меньше значения фактора толерантности понижают симметрию кристалла. Примером может служить $GdFeO_3$ ($t = 0.81$, $r_A = 1.107 \text{ \AA}$, $r_B = 0.78 \text{ \AA}$) (Рисунок 3а), который имеет наклоненные октаэдры и кристаллизуется в ромбической сингонии.

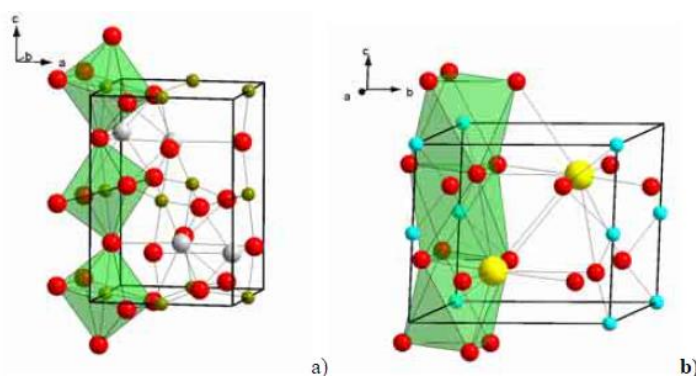


Рисунок 3 . а) структура $GdFeO_3$ ($t = 0.81$); б) структура $BaNiO_3$ ($t = 1.13$) [2]

В случае, когда $t > 1$, что может произойти за счет большего размера А или меньшего размера катиона В, будут стабильны гексагональные варианты структуры перовскита, например структуры типа BaNiO_3 . В этом случае слои имеют гексагональную плотную упаковку, что приводит к связи октаэдров посредством общих граней (**Рисунок 3б**). Фактор толерантности для BaNiO_3 равен 1.13, $r_A = 1.61 \text{ \AA}$ и $r_B = 0.48 \text{ \AA}$. [2]

2.1.2. Слоистые перовскитоподобные оксиды

Слоистые перовскитоподобные оксиды - это соединения, состоящие из перовскитных слоёв чередующихся со слоями, имеющими другую структуру. По количеству кислородных октаэдров n между двумя слоями другой структуры различают одно-, двух-, трёх- и более слойные перовскиты (**Рисунок 4**).

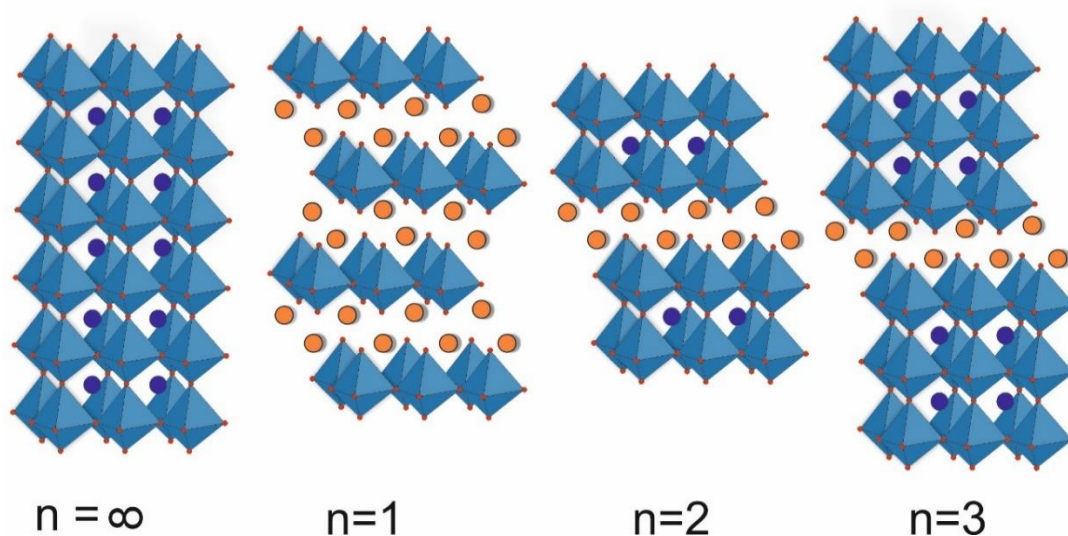


Рисунок 4 Слоистые перовскитоподобные оксиды с разным количеством перовскитных слоёв

В зависимости от структуры межслоевого пространства различают три основных типа слоистых перовскитоподобных оксидов: фазы Диона-Якобсона (а), Ауривилиуса (б) и Раддлесдена-Поппера (в) (**Рисунок 5**).

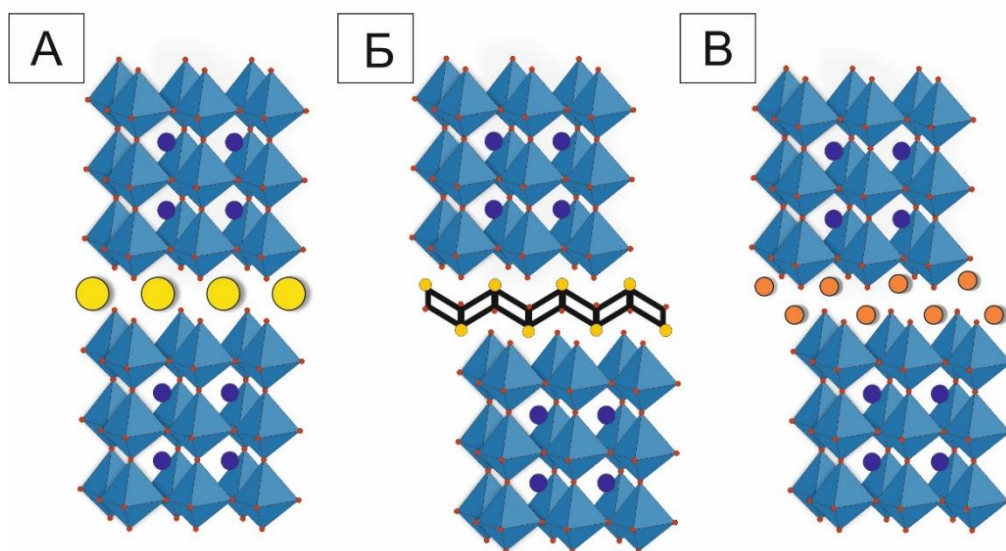


Рисунок 5 Основные типы слоистых перовскитоподобных оксидов: фазы Диона-Яacobсона (а), Ауривиллиуса (б) и Раддлесдена-Поппера(в)

Фазы Раддлесдена-Поппера

Фазы Раддлесдена-Поппера являются наиболее распространенными и интенсивно изучаемыми в последние десятилетие. В 1957 году Р.С.Раддлесден и П.Поппер впервые синтезировали и изучили структуру соединения Sr_2TiO_4 (отнесенного к структурному типу K_2NiF_4) и соединений $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, давших названия соответствующим структурным типам и положившим начало классу сложных оксидов $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, впоследствии получившего название «фазы Раддлесдена-Поппера». [4]

Фазы Раддлесдена-Поппера имеют общую формулу $\text{A}_{n-1}\text{A}'_2\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, где А, А', В – катионы, Х – анион, а n – это количество слоев октаэдров в перовскитоподобных блоках. Катионы А характеризуются кубооктаэдрической анионной координацией с координационным числом равным 12, они располагаются внутри перовскитоподобного блока. Катионы А' (координационное число =9) располагаются на границах перовскитоподобных блоков в межслоевом пространстве. Катионы В находятся внутри анионных полиэдров. На Рисунок 6 показаны гипотетические тетрагональные фазы и возможные структуры.

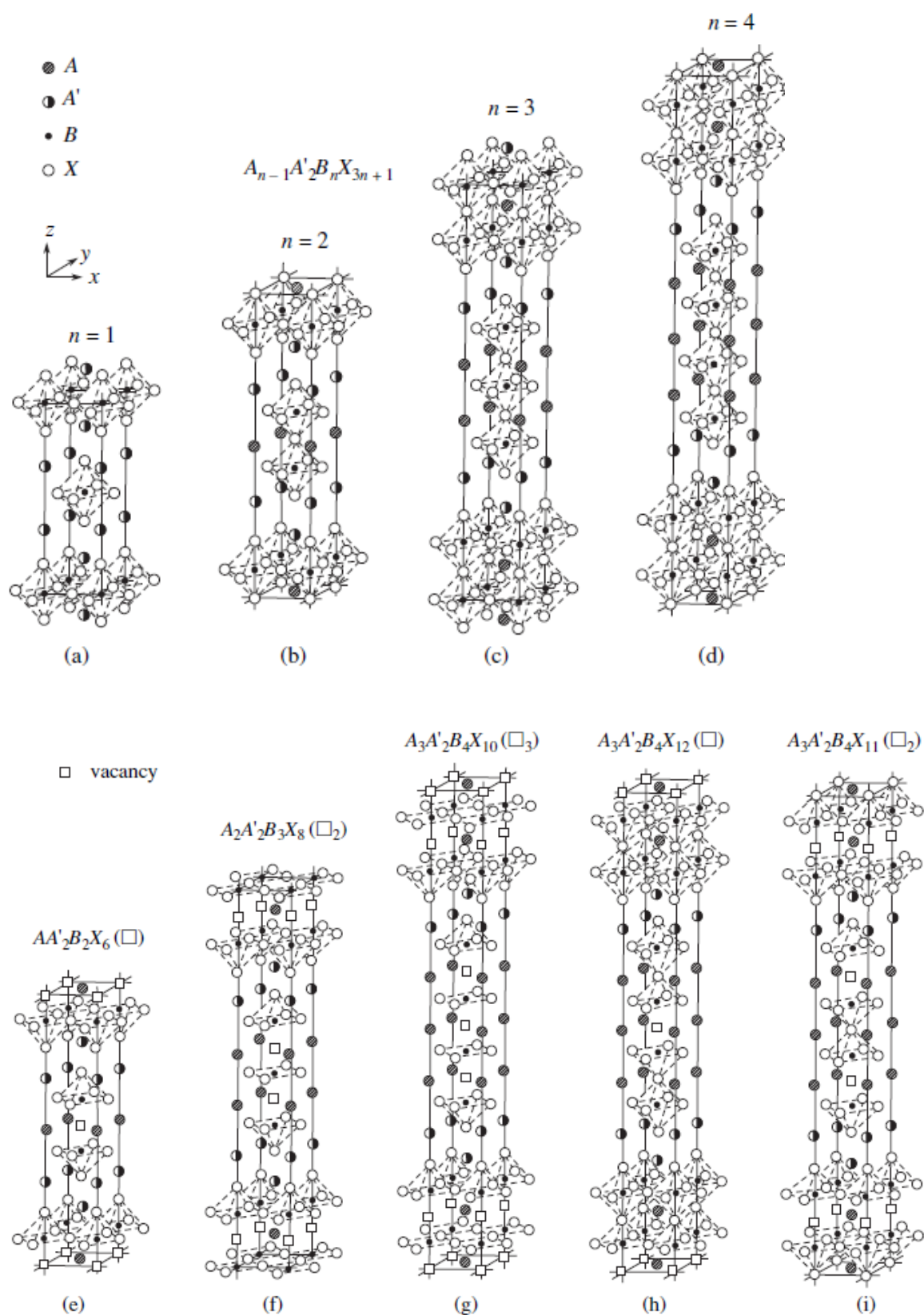


Рисунок 6 (a-d) $n=1,2,3$ фазы Раддлсдена-Поппера; (e-i) возможные соответствующие им тетрагональные аниондефицитные структуры [5]

Три типа таких структур были получены в соединениях составов $AA'_2B_2X_6$, $A_2A'_2B_3X_8$ и $A_3A'_2B_4X_{12}$.

В общем случае структуру фаз Раддлсдена-Поппера можно описать как чередование блоков структурного типа перовскита ABO_3 (P) и фрагментов структуры каменной соли AO (RS) в последовательности $-P_n-RS-P_n-RS-$. Предельный случай $n = \infty$ соответствует структуре перовскита

В однослойных фазах Раддлсдена-Поппера катионы А занимают одну кристаллографическую позицию на границе между перовскитоподобными слоями, поэтому их можно описать общей формулой A'_2BX_4 или A_2BX_4 . Самая высокосимметричная тетрагональная структура этих фаз (группа симметрии $I4/mmm$) содержит две формульные единицы в элементарной ячейке. Фазы некоторых других составов характеризуются более низкими симметриями. В некоторых кристаллах, где размер катиона R_B превышает размер анионной вакансии ($R_B > 0,41R_X$), понижение температуры может привести к вращательным структурным фазовым переходам. [5]

Фазы Диона-Якобсона

Фазы Диона-Якобсона наиболее близки по химическим свойствам фазам Раддлсдена-Поппера. Впервые они были синтезированы в 1980 г. М.Дионом, но заметный интерес к ним начался с работ А.Якобсона, в которых было обращено внимание на высокую реакционную способность данного класса соединений.

Фазы Диона –Якобсона имеют общую формулу $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ (для $n > 1$, при $n = 1$ ABO_4), где A' отделяет перовскитоподобные блоки и обычно представляет собой одновалентный катион щелочного металла а В – пентавалентный атом, чаще всего тантал, ниобий, частично возможен титан, например $KCa_2Nb_3O_{10}$ или $MLa_2Ti_2TaO_{10}$. (Рисунок 7). В отличие от фаз Ауривилиуса и Раддлсдена-Поппера, кристаллическая структура и свойства фаз Диона- Якобсона были не так широко изучены, что привело к ряду противоречивых сообщений о структурах различных соединений, принадлежащих к этой фазе. Интересно наблюдение возможности наличия вращательных октаэдрических искажений у полярных представителей данной группы соединений.

В зависимости от размеров и предпочтительной координации катионов А и А' существуют три основных аристотипа¹ фаз Диона-Якобсона. Если катион А или А' имеет большие размеры, например Cs^+ или Rb^+ , то соседние перовскитоподобные слои выравнены и такая фаза будет иметь группу симметрий $P4/mmm$ (Рисунок 7). В этом случае осевые анионы, отмеченные на Рисунок 7 как X, будут находиться напротив друг друга, то есть они будут иметь одинаковые координаты x , и разные z .

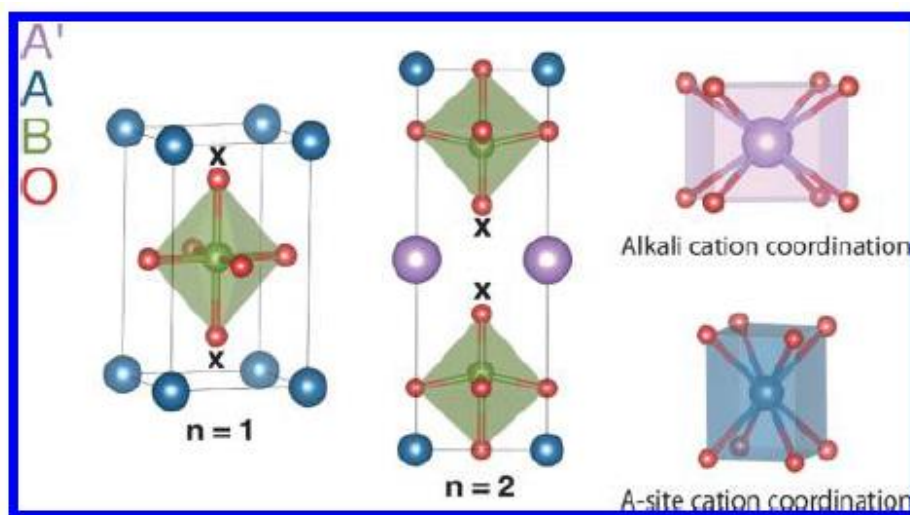


Рисунок 7 Структуры фаз Диона-Якобсона, с симметрией $P4/mmm$ (слева); отдельные координационные полиэдры для А и А' катионов (слева) [6]

Если катион А или А' будет меньше, как например K^+ , перовскитоподобные блоки могут смещаться на половину элементарной ячейки вдоль оси x или y (только вдоль одной из осей), в таком случае будет иметь место аристотип с группой симметрии $Cmcm$. Когда катионы А' (или А для $n = 1$) имеют маленькие размеры (например Li^+ , Na^+ , или Ag^+) перовскитоподобные блоки соседних слоев будут сдвигаться вдоль плоскости xy , чтобы скомпенсировать электростатическое отталкивание между аксиальным и анионами. В таком случае аристотип кристаллизуется в симметрии $I4/mmm$. [6]

¹ АРИСТОТИП (aristotype)

Высокосимметричный структурный тип, являющийся идеализированной версией более низкосимметричной структуры. Термин в основном используется в западной литературе и вначале введен Хелен Мегу (Helen Megaw, 1973) в отношении кубического перовскита CaTiO_3 , рассматриваемого как аристотип (прототип) для перовскитов с более низкой симметрией. Низкосимметричная структура называется геттотипом или производной структурой.

Фазы Ауривиллиуса

Фазы Ауривиллиуса – это еще одни из наиболее интенсивно исследуемых в последние несколько лет классов перовскитоподобных слоистых соединений. Эти соединения, впервые были описаны Ауривиллиусом. Для них характерны сегнетоэлектрические свойства, обнаруженные Смоленским, Исуповым и Аграновской. Огромный интерес к фазам Ауривиллиуса обусловлен еще и тем, что ряд соединений данного типа сочетает набор полупроводниковых, сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств. [4]

Группа фаз Ауривиллиуса обычно имеет общую формулу $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ или более точно $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$. Они состоят из одинаковых для всех соединений слоев Bi_2O_2 , имеющих структуру типа искаженного флюорита, и перовскитоподобных блоков. А может быть катионом или комбинаций, для которых возможно 12 координированное состояние, например: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ln^{3+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} . В - это комбинация катионов, которые устойчивы в октаэдрической координации, например Fe^{3+} , Cr^{2+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , а m представляет собой целое число, которое соответствует количеству двумерных пластин, состоящих из соединенных вершинами октаэдров и представляющих собой перовскитоподобные блоки.

Таблица 1 Примеры синтезированных фаз Ауривиллиуса

M=1	Bi_2WO_6, Bi_2MoO_6, Bi_2TeO_6, $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$, $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$
M=2	$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_9$
M=3	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$
M=4	$\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, $\text{Bi}_{4,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
M=5	$\text{Bi}_4\text{PbTi}_5\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_5\text{NaNb}_4\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_4\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$
M=6	$\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$
M=7	$\text{Bi}_4\text{Pb}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}$
M=8	$\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$

2.1.3. Химические превращения слоистых перовскитоподобных оксидов

В настоящее время в неорганической химии используется большое количество традиционных методов синтеза среди которых керамический метод, гидротермальный метод, золь-гель синтез и др., позволяющих получать широкий спектр соединений, однако часто в таких реакциях интуиция и опыт исследователя играют важную роль и доминируют над так называемым “рациональным дизайном”, широко используемым в современной органической химии для синтеза новых соединений с заданными параметрами. В связи с этим перед химиками-неорганиками стоит задача разработки подобных методик. Одним из таких подходов являются методы мягкой химии, которые подразумевают модификацию исходной твердой фазы при низких температурах, что позволяет сохранить большинство связей, присутствующих в исходной фазе и получить соединения со структурами схожими с исходными фазами. Методы мягкой химии играют важную роль при синтезе новых соединений, так как они позволяют получать метастабильные фазы, неустойчивые в условиях традиционных методов синтеза. Таким образом, используя методы мягкой химии, возможно выбрать исходную фазу с необходимой структурой и контролируемо изменить ее элементный состав, структуру, химические и физические свойства с помощью последовательных низкотемпературных превращений. [7]

Как отмечалось выше, в большинстве случаев методы мягкой химии в основном сохраняют связи исходного соединения, и структура продукта имеет сходство со структурой реагента. Наиболее часто используются реакции ионного обмена, дегидратации и окисления-восстановления. Такие реакции необходимо проводить при относительно низких температурах, чтобы избежать разрыва связей и перестройки структуры. Это позволяет получать метастабильные или низкотемпературные продукты. Большинство связей исходного реагента, полученного одним из традиционных методов, в таких реакциях остаются неизменными, что предполагает протекание реакции на отдельных реакционных центрах кристалла. Большинство таких реакций - ионный обмен слабосвязанных катионов и анионов.

Другой подход заключается в преобразовании слоистой структуры в трехмерную, используя реакцию конденсации. В таком случае концевые атомы

отщепляются вдоль определенной плоскости (например удаление O^{2-} вместе с H_2 в виде H_2O), что приводит к образованию связей между параллельными плоскостями и сшиванию структуры.

В последнее время большое внимание привлекает возможность использования методов мягкой химии применительно к перовскитоподобным соединениям [7], [8]. Способность слоистых оксидов вступать в топохимические реакции и реакции ионного обмена представляет особый интерес. В последнее время было исследовано много реакций мягкой химии, применительно к слоистым перовскитоподобным оксидам. Простыми реакциями ионного обмена и интеркаляции можно заместить или модифицировать межслоевые катионы, а используя более комплексные метатезисные реакции можно заменить катионы межслоевого пространства структурными единицами. [7]

2.1.3.1 Реакции ионного обмена

Реакция ионного обмена является самой распространенной и широко изученной низкотемпературной реакцией слоистых перовскитов. Впервые такие реакции были описаны для фаз со структурой Диона-Якобсона. Они позволяют замещать межслоевые катионы большего размера (Cs^+ , Rb^+ , K^+) на катионы меньших размеров (Na^+ , Li^+ , NH_4^+) в расплавах солей соответствующих металлов при сравнительно низких температурах (300-350°C). [9]–[15] Получение таких соединений в чистом виде традиционным керамическим методом при высоких температурах осложнено, так как в таком случае более выгодным будет образование трехмерных структур.

В некоторых случаях ионный обмен в фазах Диона-Якобсона приводит к их преобразованию в фазы Раддлсдена-Поппера, однако такой обмен проходит не до конца. [16]

Также возможно замещение однозарядных ионов межслоевого пространства на двухзарядные катионы, при этом, как правило, компенсация заряда происходит за счет уменьшения количества межслоевых катионов вдвое. Такой обмен невыгоден из-за разницы в размерах катионов, что делает его малоэффективным.

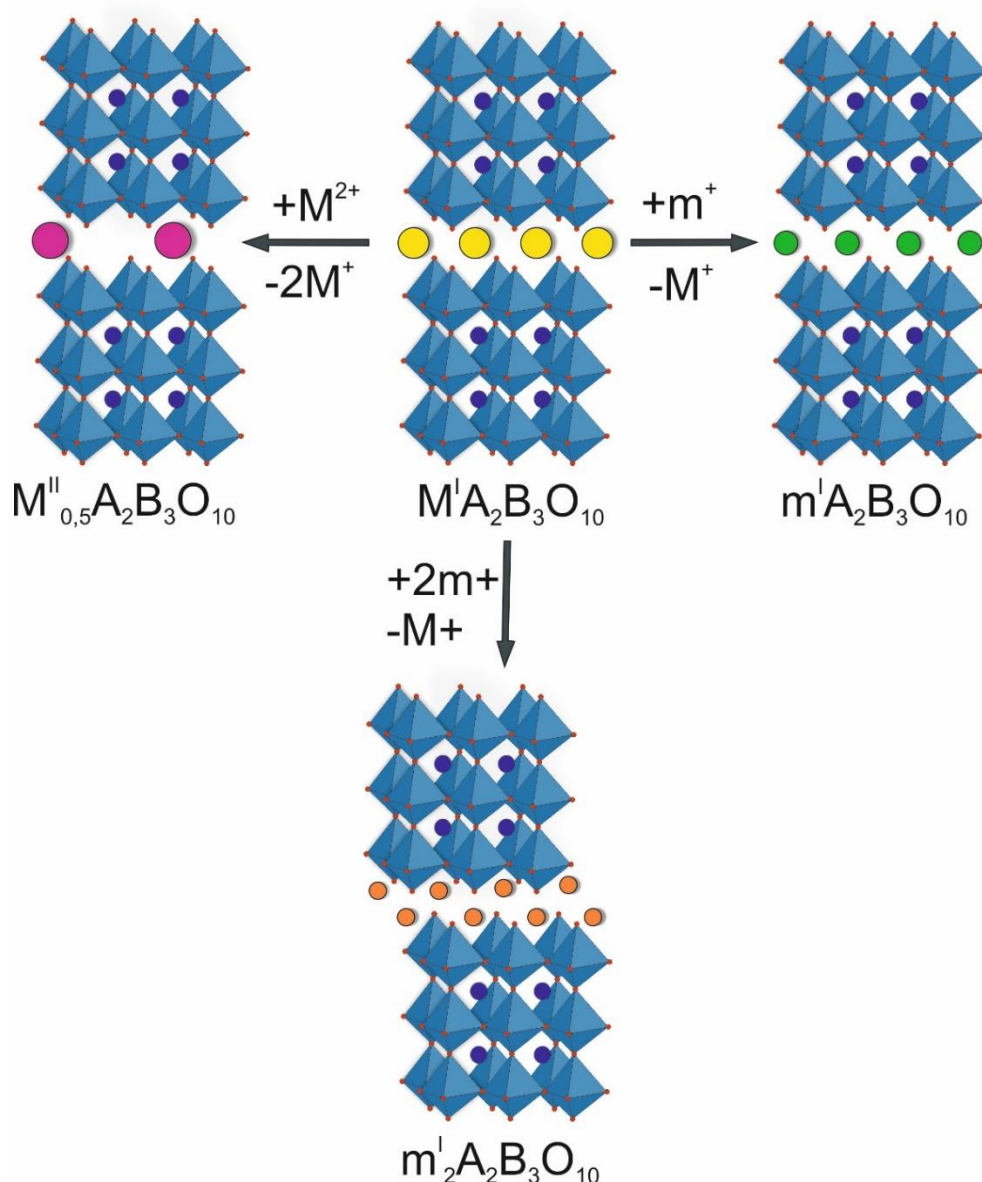


Рисунок 8 Схема ионного обмена в фазах Диона-Якобсона

Доказано, что степень замещения одновалентного атома меньшего размера двухвалентным зависит от размера второго и уменьшается с его увеличением. [17] При этом, с увеличением размера межслоевого катиона исходного соединения эффективность замещения на более крупные катионы увеличивается по сравнению с катионами меньшего размера. [18]

Также возможен ионный обмен межслоевых катионов в фазах Раддлсдена-Поппера. При этом, как и в случае фаз Диона-Якобсона, более крупные катионы, такие как, K^+ и Rb^+ , замещаются в большинстве случаев на катионы меньшего размера – NH_4^+ , Na^+ , Li^+ и Ag^+ . Замещение обычно производится в расплавах соответствующих нитратов. [7], [19]–[21] Также известно о возможности замещения

протонов из протонированных форм на катионы щелочных металлов воздействием соответствующими щелочами в твердом виде и в растворах. Совмещая такую реакцию с протонированием, можно в две стадии заместить межслоевые катионы на более крупные катионы. [20], [22], [23]

В отличие от фаз Диона-Якобсона, для фаз Раддлесдена-Поппера характерно двухвалентное замещение межслоевых катионов, так как два межслоевых катиона могут быть замещены одним двухвалентным катионом. В литературе описывается возможность замещения межслоевых катионов щелочных металлов на Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Замещение проводят как в расплавах соответствующих нитратов и хлоридов, так и в растворах, при этом фаза Раддлесдена-Поппера преобразуется в фазу Диона-Якобсона. [12], [24]

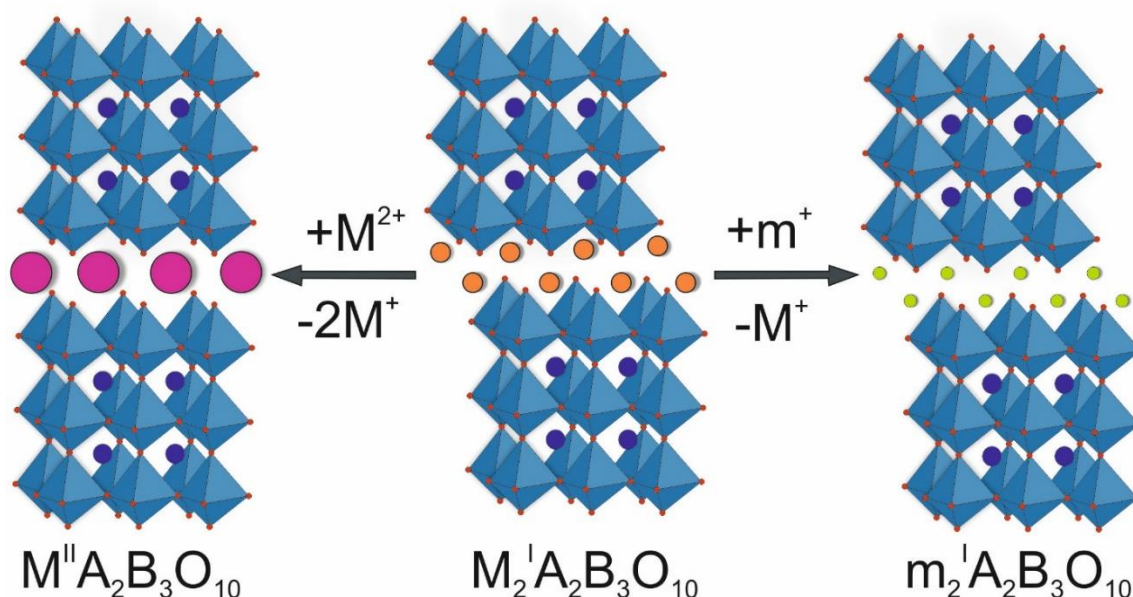


Рисунок 9 Схема ионного обмена в фазах Диона-Якобсона

Несмотря на более высокую эффективность замещения на двухвалентные катионы по сравнению с фазами Диона-Якобсона, замещение для фаз Раддлесдена-Поппера также зачастую происходит не до конца. Например, для трехслойного титаната европия $\text{K}_2\text{Eu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ степень замещения варьируется от 68-80%.

Таблица 2 Степень двухвалентного ионного обмена титаната европия [12]

Соединение, полученное замещением K^+ из $K_2Eu_2Ti_3O_{10}$	Степень замещения K^+ , %
$CaEu_2Ti_3O_{10}$	80
$SrEu_2Ti_3O_{10}$	76
$NiEu_2Ti_3O_{10}$	75
$CuEu_2Ti_3O_{10}$	70
$ZnEu_2Ti_3O_{10}$ (aq)	68
$ZnEu_2Ti_3O_{10}$ ($ZnCl_2$)	78

2.1.3.2 Протонирование слоистых перовскитоподобных оксидов

Следующей важной ионообменной реакцией слоистых перовскитоподобных оксидов является протонирование. Обработывая исходные соединения, полученные керамическим методом, растворами кислот возможно заместить межслоевые катионы на протоны. Благодаря своим уникальным свойствам протонированные производные перовскитоподобных оксидов, в которых межслоевые катионы замещены на протоны, привлекают широкое внимание исследователей. Так, они могут принимать участие в ионном обмене, позволяют интеркалировать в межслоевое пространство молекулы воды и органических оснований с нуклеофильными центрами или неподеленной электронной парой на кислороде, с последующим расщеплением, приводящим к образованию гибридных наночастиц, а также участвуют в реакциях топохимической дегидратации, могут расщепляться на монослои, проявляют фотокаталитические свойства и высокотемпературную ионную проводимость, являются перспективными материалами для использования в качестве высокоселективных твердокислотных катализаторов. [25]–[27]

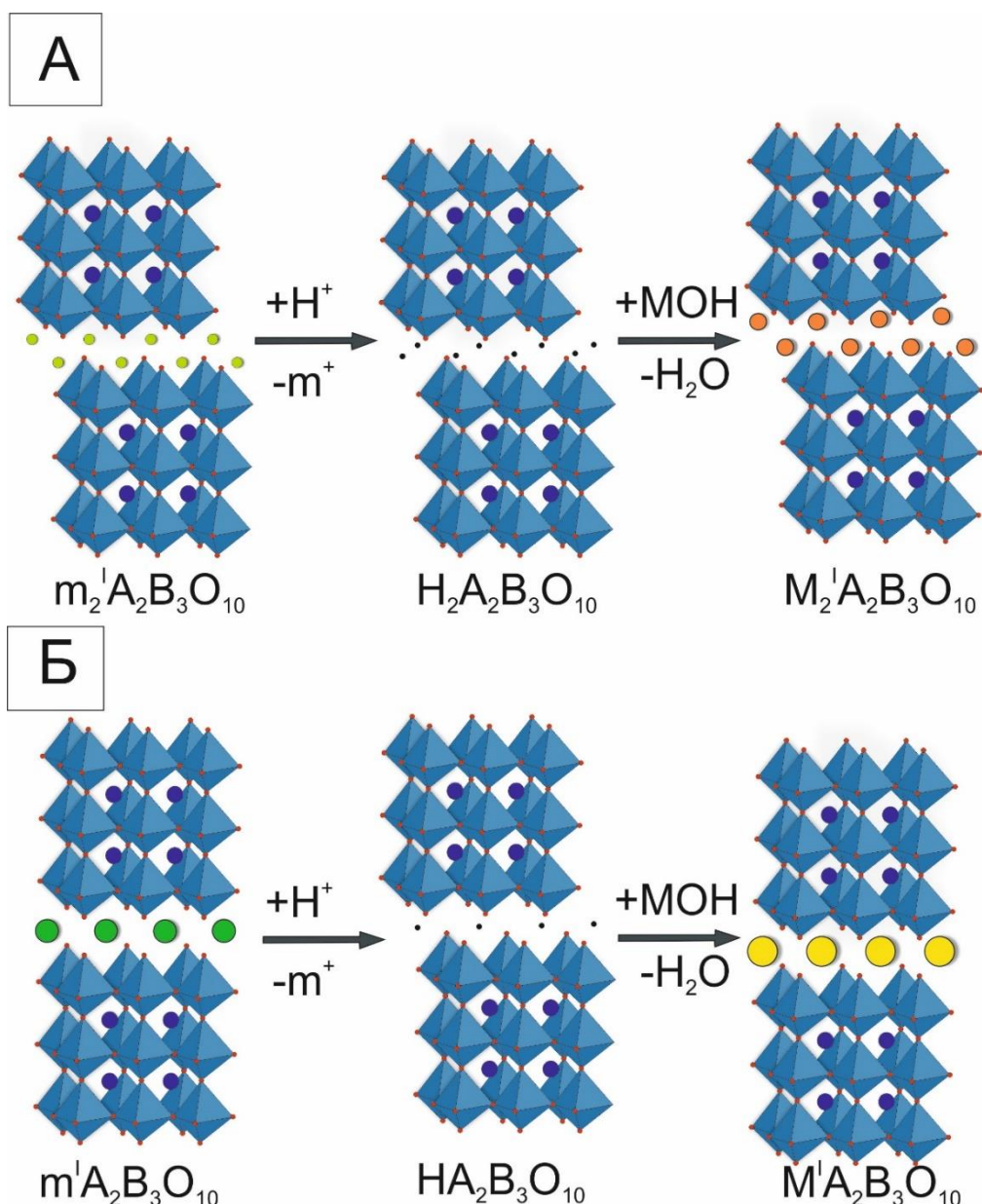


Рисунок 10 Схема кислотно-основных реакций межслоевого пространства для фаз: А) Раддлесдена-Поппера, Б) Диона-Якобсона

Отдельно стоит отметить возможность замещения протонов из протонированных форм на катионы щелочных металлов воздействием соответствующими щелочами в твердом виде и в растворах. Совмещая такую реакцию с протонированием, можно в две стадии заместить межслоевые катионы на более крупные катионы. [20], [22], [23]

В последнее время все чаще для увеличения эффективности реакций протонирования и уменьшения временных затрат стали использовать методы физического воздействия на реакционную смесь, такие как, например, микроволновый нагрев. Так, в работе [28], используя микроволновой нагрев, удалось

сократить время получения протонированных форм HLaNb_2O_7 , $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$, и $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, которое обычно занимает несколько дней до трех часов.

2.1.3.3 Кислотное выщелачивание

Подобно процессу протонирования фаз Диона-Якобсона и Раддлесдена-Поппера происходит процесс кислотного выщелачивания слоя $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ со структурой флюорита и его замещение протонами без изменения слоя перовскита. При этом фаза Ауривиллиуса переходит в протонированную фазу Раддлесдена-Поппера.

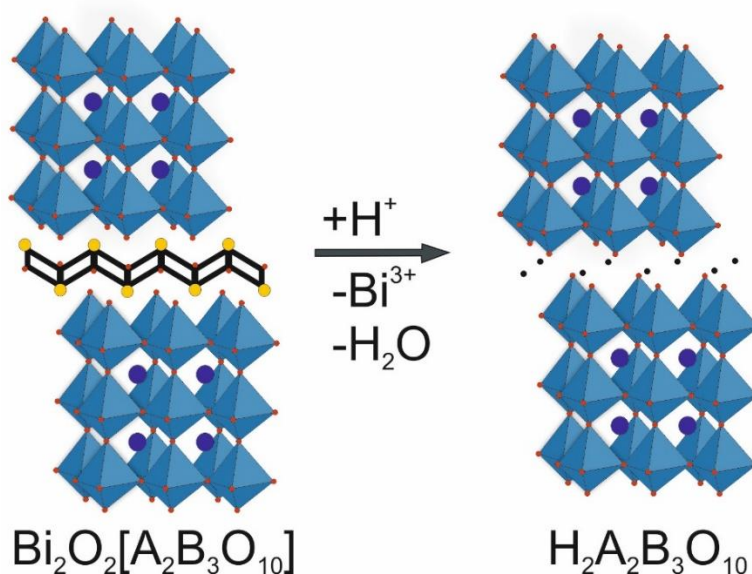


Рисунок 11 Схема кислотного выщелачивания слоя $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ из фаз Ауривиллиуса

Обычно для кислотного выщелачивания используется соляная кислота, было доказано, что выбор кислоты играет важную роль. Например, исследование влияния выбора минеральной кислоты для протонирования соединения $\text{Bi}_2\text{SrNaNb}_3\text{O}_{12}$ показало, что реакция идет только при использовании галогеноводородных кислот. [29] Реакции кислотного выщелачивания широко изучены для ниобатов и тантанатов, однако пока не осуществлены для титанатов висмута. В таблице 3 представлены полученные на сегодняшний день протонированные производные фаз Ауривиллиуса:[30]

Таблица 3

Фаза Ауривиллиуса	Протонированная форма
$\text{Bi}_2\text{SrNaNb}_3\text{O}_{12}$	$\text{H}_{1.8}[\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NaNb}_3\text{O}_{10}]$
$\text{Bi}_2\text{CaNaNb}_3\text{O}_{12}$	$\text{H}_{1.8}[\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NaNb}_3\text{O}_{10}]$

$\text{Bi}_2\text{CaNaTa}_3\text{O}_{12}$	$\text{H}_{1.8}[\text{Ca}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{NaTa}_3\text{O}_{10}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{12}$	$\text{H}_2[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{MnO}_{10}]$
$\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$	$\text{H}_{1.8}[\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Ta}_2\text{O}_7]$
$\text{Bi}_2\text{SrNa}_2\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	$\text{H}_{1.8}[\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}]$
$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	$\text{H}_4\text{BiNb}_3\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$	$\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Протонирование фаз Ауривиллиуса значительно увеличивает свободное пространство между перовскитными блоками, что приводит к возможности интеркаляции молекул воды в межслоевое пространство. Следствием этих факторов является увеличение фотокаталитической активности у протонированных производных по сравнению с исходными соединениями. [31] Также полученные протонированные фазы в отличие от исходных фаз обладают свойствами твердых кислот, что обеспечивает возможность селективного внедрения органических оснований в межслоевое пространство. [32]

Авторами исследования [33] были получены протонированные производные соединений $\text{Bi}_2\text{ANa Nb}_3\text{O}_{12}$ (A = Sr или Ca) (BSNN и BCNN), относящихся к фазам Ауривиллиуса. Исходные соединения были получены керамическим методом, их образование было подтверждено рентгенофазовым анализом. Протонирование проводили путем обработки растворами соляной кислоты варьируемых концентраций в течение разных промежутков времени при комнатной температуре.

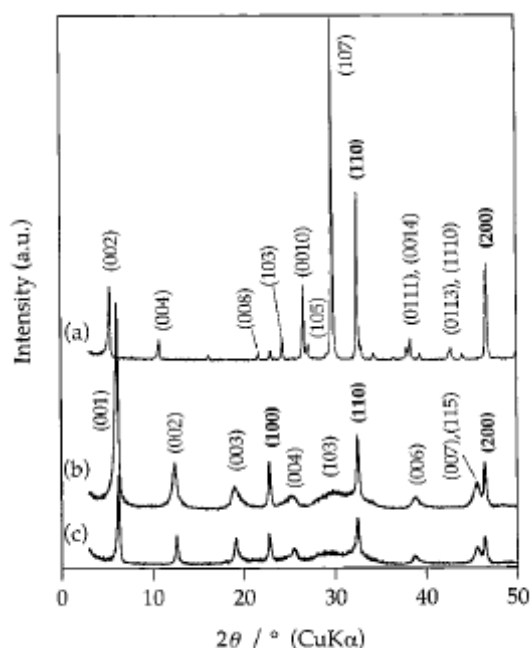


Рисунок 12 Дифрактограмма а) исходного соединения BSNN, б) BSNN, обработанного 6М HCl, высушенного при комнатной температуре, в) BSNN обработанного 6М HCl, высушенного при 120С [33]

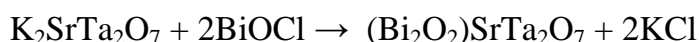
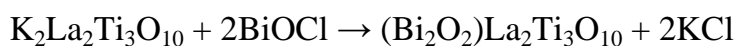
После обработки кислотой наблюдаются новые пики, которые можно индексировать как рефлексы $(00l)$. Позиции пиков $(hk0)$ не поменялись. Сравнение ширины пиков (hkl) ($l \neq 0$) с $(hk0)$ позволяет предположить, что в обработанной кислотой фазе присутствуют дефекты упаковки. После прокаливании при 120С (рис 12с) пики (hkl) ($l \neq 0$) протонированной фазы становятся острее и слегка сдвигаются в сторону больших углов.

Образование протонированных фаз подтверждается схожими с протонированными аналогами фаз Диона-Якобсона кривыми ТГ. Массопотери происходят в диапазонах температур 160-550°C и составляют для $\text{Bi}_2\text{SrNaNb}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{CaNaNb}_3\text{O}_{12}$ 2,8 и 3,1% соответственно. Авторы предполагают, что часть висмута остается в протонированных фазах ввиду катионного разупорядочения, в результате формула протоинированных производных будет иметь вид:

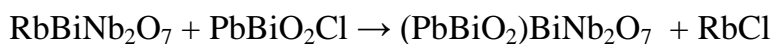
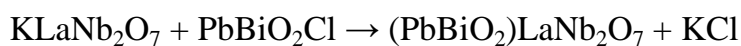


1.1.3.4 Ионный обмен с использованием сложных структурных единиц

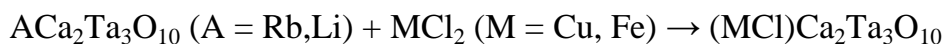
Отдельно стоит отметить возможность ионного обмена катионов межслоевого пространства на сложные единицы. Например, взаимодействием с BiOCl , можно перевести фазу Раддлесдена-Поппера в фазу Ауривиллиуса, а также получить гибридные фазы, совмещающие свойства фаз Ауривиллиуса и Раддлесдена-Поппера.[34], [35] Примерами таких превращений могут служить реакции получения соединений $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{SrTa}_2\text{O}_7$ из соответствующих им калиевых форм:



Известны случаи преобразования фаз Диона-Якобсона в фазы подобные фазам Ауривиллиуса, где половина атомов висмута в слое флюорита замещена атомами свинца. Такие реакции приведены в литературе для соединений KLaNb_2O_7 и $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$: [36]



Замещение межслоевых катионов щелочных металлов на структурные единицы MCl^+ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$) позволяет получать материалы, обладающие магнитными свойствами: [13], [37]–[39]



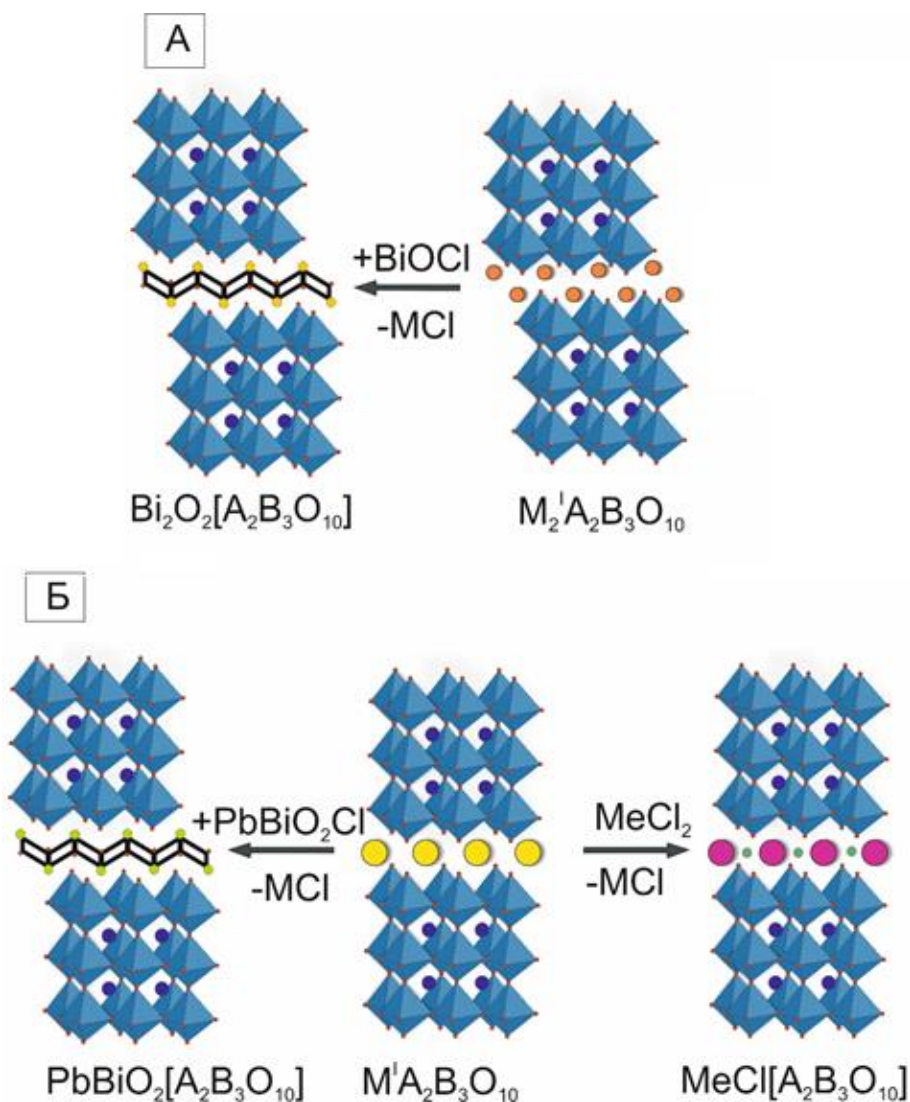
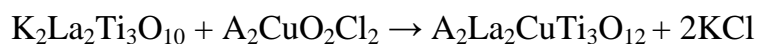


Рисунок 13 Схема ионного обмена с использованием сложных структурных единиц для фаз а) Раддлесдена – Поппера, б) Диона-Яacobсона

Метатезисной реакцией трехслойного титаната, принадлежащего к фазам Раддлесдена–Поппера, с перовскитоподобными оксихлоридами можно получить гибридное соединение, где октаэдры перовскитных блоков образованы атомами двух различных элементов:[40]



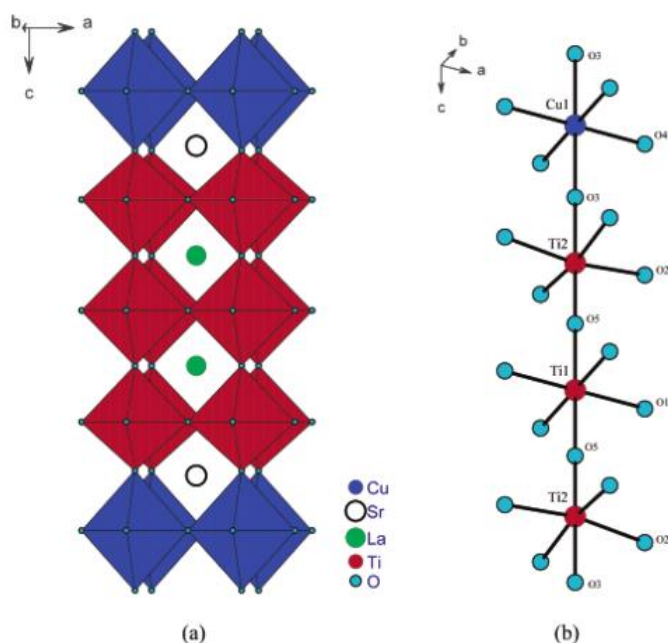


Рисунок 14 а) Структура $A_2La_2CuTi_3O_{12}$; б) координация атомов кислорода вокруг Cu и Ti [40]

2.1.3.4 Реакции интеркаляции и эксфолиации

Органо-неорганические гибриды представляют интерес так как они могут проявлять комбинированные свойства органических и неорганических материалов. Существуют различные подходы к получению таких гибридов, к одному из них относится интеркаляция, которая позволяет получать двухмерные органо-неорганические гибриды. Некоторые неорганические соединения, к которым относятся и слоистые перовскитоподобные оксиды, могут внедрять органические молекулы, образуя гибриды, состоящие из чередующихся слоев неорганических блоков и органических молекул. Интеркаляция органических молекул между неорганическими слоями приводит к образованию высокоорганизованных органических ансамблей в межслоевом пространстве. [41], [42]

Наиболее широко изучены реакции интеркаляции органических оснований для протонированных производных фаз Диона-Якобсона.[43]–[45] Посредством кислотно-основных реакций в них могут интеркалироваться различные амины, пиридин и анилин. Внедрение аминокислот в межслоевое пространство можно осуществить с помощью ионообменной реакции протонов в водном растворе на кислоты. [46] Также в литературе описывается интеркаляция спиртов в протонированные ниобаты $HLaNb_2O_7 \cdot xH_2O$ и $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot xH_2O$ [47], однако эта

реакция не является результатом простой интеркаляции, алкоксильные группы в таких производных соединены с перовскитоподобными блоками посредством ковалентных связей Nb-O-C, что приводит к модифицированию внутренней поверхности. Такие алкоксидные производные обладают повышенной стабильностью по сравнению с интеркалированными производными, так как ковалентные связи более устойчивы, чем ионные и водородные связи.

Авторами исследования [48] была успешно произведена прививка D-глюкопиранозы на поверхность межслоевого пространства двухслойной протонированной модифицированной деканолом фазы HLaNb_2O_7 . Последующим пиролизом межслоевой глюкозы удалось получить слой углерода в межплоскостном пространстве.

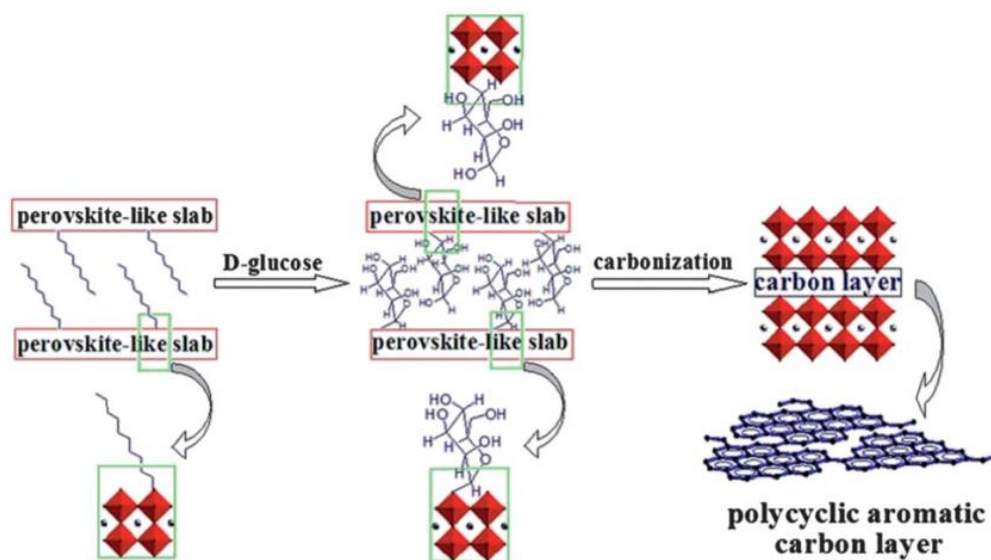


Рисунок 15 Схема прививки и последующего пиролиза глюкозы с образованием углеродного слоя в межслоевом пространстве перовскита [48]

Было доказано, что углеродное производное имеет узкую величину запрещенной зоны (0,65 эВ), что обуславливает его способность поглощать видимый свет, это делает его перспективным материалом электроники и оптики.

Интеркаляция органических молекул в Фазы-Раддлсдена вызывает интерес, так как они имеют вдвое больший заряд в межслоевом пространстве по сравнению с фазами Диона-Якобсона. В литературе описываются как реакции интеркаляции в

фазы Раддлесдена-Поппера аминов, так и модифицирование внутренней поверхности спиртами. [49], [50]

Совместным гидролизом деоксильных производных протонированных фаз Диона-Якобсона с полидиметилсилоксаном $[\text{HO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{H}]$; PDMS] и тетраметоксисилоаном $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4]$, TMOS] приводит к образованию конденсированной полисилоксановой сети и последующему расщеплению с образованием гибридов, в которых нанопластины окружены конденсированной полисилоксановой сетью, связанной с их поверхностью посредством связей Nb-O-Si.

Такие гибриды были получены, например, для протонированных форм ниобатов, относящихся к фазам Диона-Якобсона - HLaNb_2O_7 и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. [51], [52] Ниже представлена схема такого процесса:

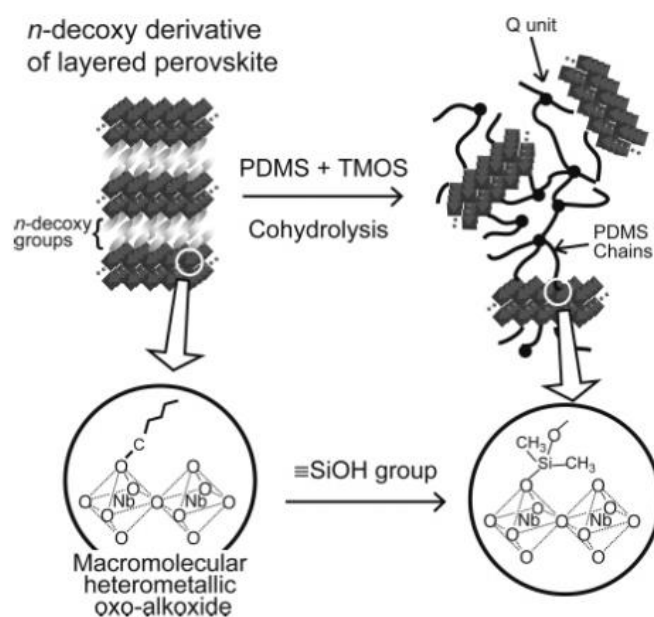


Рисунок 16 Схема образования гибридов, стабилизированных полисилоксановой сетью [51], [52]

В следующем исследовании [53] в межслоевое пространство протонированного ниобата HLaNb_2O_7 была введена двойная связь $\text{C} = \text{C}$ посредством интеркалирования 4-пентенола-1. В результате было получено производное $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{O} - \text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которое подвергли реакции гидросилирования с дихлорметилсилоаном и трихлорметилсилоаном. Данный процесс идет по следующей схеме:

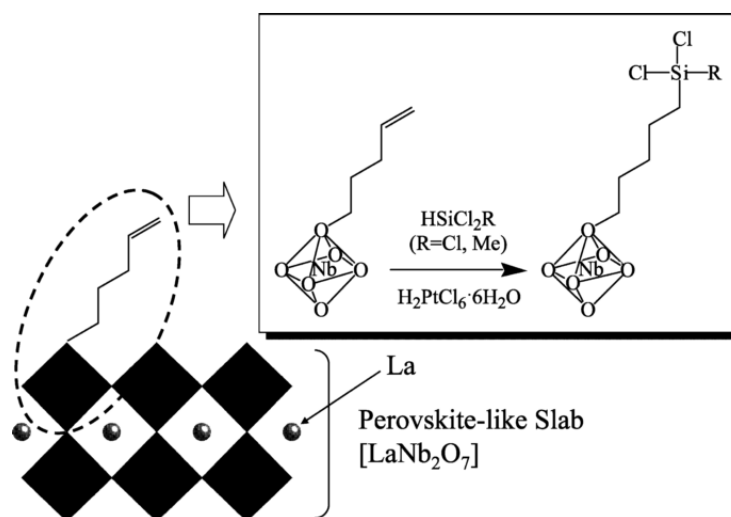


Рисунок 17 Схема гидросилирования в межслоевом пространстве [53]

В последнее время все чаще для увеличения эффективности реакций интеркалирования и уменьшения временных затрат стали использовать методы физического воздействия на реакционную смесь, такие как микроволновый нагрев и обработка ультразвуком. Так, в работе [28], используя микроволновой нагрев, удалось быстро интеркалировать амины с количеством углерода от 1-4 в протонированные производные, как Диона-Якобсона, так и Раддлесдена-Поппера $\text{-HLaNb}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{CaTa}_2\text{O}_7$. Также были получены алкоксильные производные ниобата $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{LaNb}_2\text{O}_7$ ($n = 1,3$). Короткие углеводородные цепи полученных аминных и алкоксильных производных затем были замещены на более длинные. А в работе [54] с помощью микроволнового нагрева удалось сократить время реакции графтинга $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ последовательно метанолом, пропанолом и гексанолом на 94-97% по сравнению с обычным синтезом.

Таблица 4 Режимы нагрева и общее время реакции графтинга обычным методом и с использованием микроволнового нагрева [28]

alcohol	heating cycle (100% power)	no. of cycles	cooling period between cycles (min)	total reaction time
methanol (microwave)	5 times (20 s on 40 s off)	10	15–20	~4 h
methanol (conventional)	100 °C for 3 days			3 days
propanol (microwave)	5 times (40 s on 20 s off)	10	15–20	~4 h
propanol (conventional)	150 °C for 7 days			7 days
hexanol (microwave)	4 times (60 s on 15 s off)	7	20–25	~3.5 h
hexanol (conventional)	150 °C for 7 days			7 days

В работе [55] с помощью ультразвуковой обработки был увеличен выход и время реакций интеркалирования и графтинга протонированной фазы HLaNb_2O_7 н-пропанолом, н-деканолом, 3-меркаптопропилтриметоксисиланом, имидазолом, гистамином и н-дециламином. При этом в литературе не упоминается о таких реакциях с 3-меркаптопропилтриметоксисиланом, гистамином и имидазолом в обычных условиях.

Много внимания в настоящее время уделяется расщеплению (эксфолиации) слоистых оксидов. [56]–[65]. Нанопластины оксидов металлов, которые можно получить путем расщепления слоистых оксидов представляют собой двухмерные полупроводниковые нанокристаллы. Толщина таких монослоев составляет около 1 нм, а их площадь могут быть от нескольких сотен квадратных нанометров до нескольких квадратных микрометров. Благодаря своим уникальным свойствам, к числу которых относятся фотолюминесцентные свойства, большая площадь удельной поверхности и др., они являются перспективными материалами для использования в оптике, электронике, катализе и создании биосовместимых и гибридных материалов. [59], [64], [66]–[70]

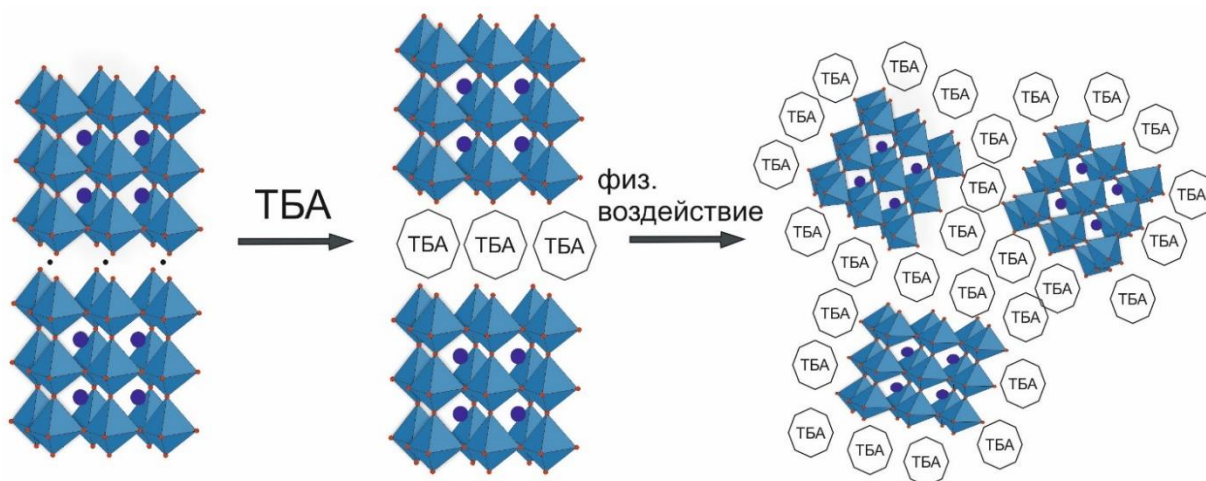


Рисунок 18 Схема внедрения ТБА в межслоевое пространство с последующим расщеплением

В исследовании [67] путем протонирования исходного соединения $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, относящегося к фазам Ауривиллиуса, 3 М водным раствором HCl и последующей эксфолиацией полученного протонированного производного $\text{H}_{1.67}\text{Bi}_{0.21}\text{Sr}_{0.85}\text{Ta}_2\text{O}_7$ в водном растворе этиламина, были получены нанопластины. Толщина таких пластин составляла 1.3 нм, что соответствует толщине монослоя исходного соединения (0.93 нм). В результате исследования фотолююминесцентных свойств таких монослоев обнаружено, что они активны в синем диапазоне спектра. Было предположено, что такая возможность возникает за счет удаления межслоевого слоя висмута, который гасит синее излучение.

2.1.3.5 Топохимическая конденсация

Одними из наиболее интересных реакций низкотемпературных превращений перовскитов являются реакции топахимической конденсации. В результате таких превращений удаляется кислород вдоль межслоевого пространства, при этом образуются трехмерные перовскиты. Такие реакции существуют как для фаз Раддлсдена-Поппера так и для фаз Диона-Якобсона. Самой распространенной реакцией конденсации является дегидратация, при которой ряд межслоевых атомов кислорода удаляется вместе с присоединенными атомами водорода в виде воды при нагревании. Впервые такую реакцию применительно к перовскитам использовали Голапакришнан и Бат. [19]

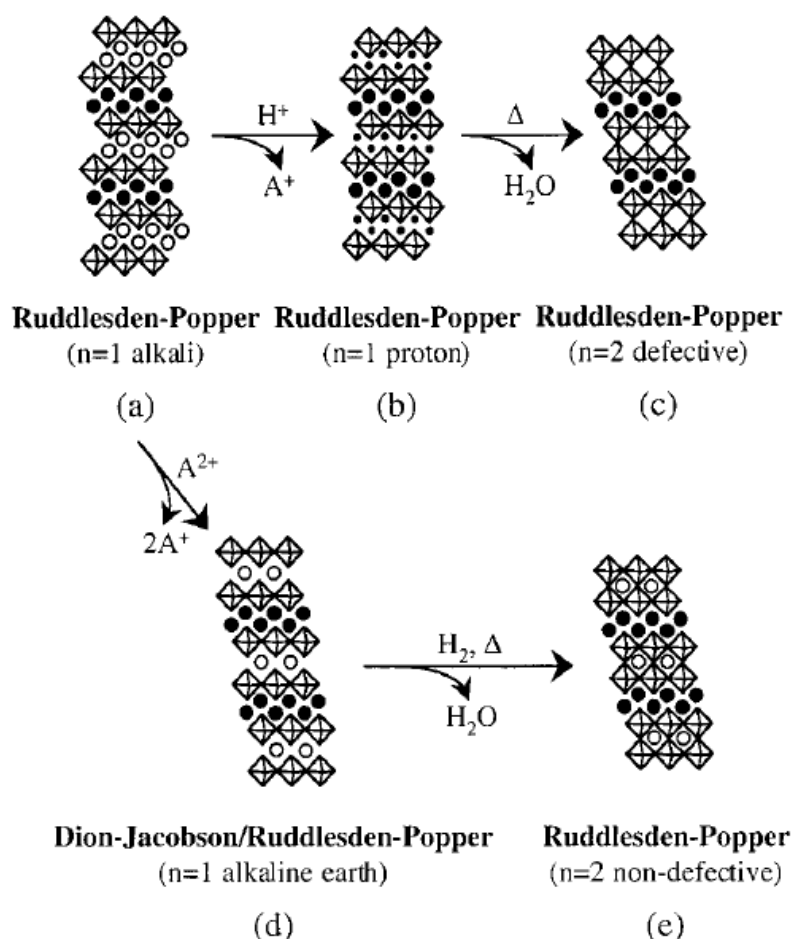


Рисунок 19 Реакции топохимической конденсации [7]

Реакции топохимической дегидратации и восстановления позволяют контролировать дефектную структуру и упорядочение катионов в позициях А в получаемых соединениях. [7]

2.2. Структура и свойства перовскитоподобных висмутсодержащих титанатов

2.2.1. Структура исследованных висмутсодержащих перовскитоподобных титанатов

На Рисунок 20 показана структура трехслойного титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Это соединение относится к фазам Ауривиллиуса и состоит из перовскитоподобных блоков, образованных титанкислородными октаэдрами соединенными посредством вершинных связей, чередующихся со структурными единицами $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, характерными для всех фаз Ауривиллиуса.

Считалось, что при комнатной температуре титанат висмута имеет моноклинную структуру, данные рентгеноструктурного анализа высокого разрешения позволяют предположить, что $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на самом деле имеет ромбическую структуру при комнатной температуре.

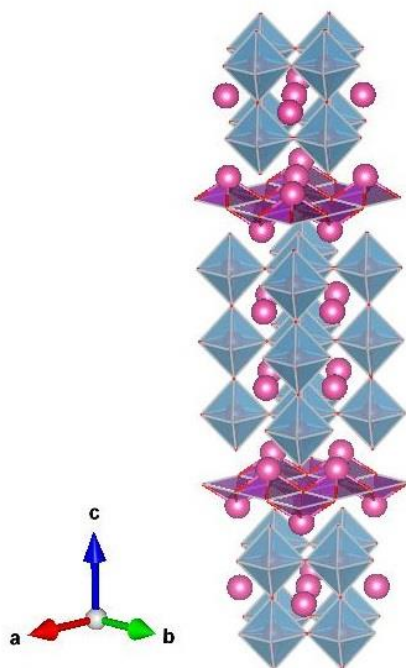


Рисунок 20 Структура $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Кроме фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, проявляющей сегнетоэлектрические свойства, тройная система Bi-Ti-O содержит в своем составе несколько других титанатов висмута, таких как диэлектрическая фаза $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и фаза $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, обладающая электрооптическими и фотопроводящими свойствами. [71] Фазовая

диаграмма системы Bi-Ti-O была исследована Сперанской с соавт., они сообщили о присутствии дополнительных фаз $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$.

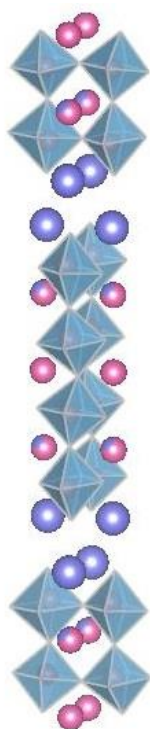


Рисунок 21 Структура Поппера. Его структуру можно описать как сросшуюся $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

Существуют различные мнения о реальной структуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Оптическими методами было определено, что она моноклинная, в то время как исследования дифракции говорят о ее ромбической структуре. Причина этого заключается в том, что угол β моноклинной структуре, определенной оптическими методами, очень близок к 90° .

Монокристаллы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ проявляют биаксиальную поляризацию. Они могут поляризоваться вдоль оси a до 50 мкКл/см^2 , в то время как поляризация вдоль оси c не превышает 4 мкКл/см^2 . [72]

Структура соединения $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ представлена на Рисунок 21. Данное соединение относится к семейству фаз Раддлесдена-

структуру перовскита и каменной соли.

Перовскитоподобные блоки данного соединения образованы титан-кислородными октаэдрами и 12-координированными атомами висмута, при чем 1/6 катионов висмута замещена катионами калия подобнотому, как это происходит в неслоистом перовските $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ($n = \infty$). Межплоскостной слой образован 9-координированными катионами калия. $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ кристаллизуется в ромбической сингонии. [73]

$BaBi_4Ti_4O_{15}$ имеет анизотропную структуру, которая образована слоями, состоящими из 4 блоков перовскита, разделенных слоями $Bi_2O_2^{2+}$. 12ти координированную позицию А занимают крупные катионы Ва и Вi, а 6ти координированные позиции В – более маленькие по размеру катионы титана. Ауривиллиус изначально описал данную фазу как тетрагональную при комнатной температуре, в то время, как его аналоги $CaBi_4Ti_4O_{15}$ и $SrBi_4Ti_4O_{15}$ были описаны, как имеющие орторомбическую сингонию. Тетрагональная сингония $BaBi_4Ti_4O_{15}$ с группой симметрии $I4/mmm$ и ромбическая сингония $CaBi_4Ti_4O_{15}$ и $SrBi_4Ti_4O_{15}$ с группой симметрии $A21am$ также была подтверждена авторами следующего исследования. [74] Авторы исследования [75] определили, что весь ряд соединений $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A=Ba, Sr, Ca$) при комнатной температуре кристаллизуется в орторомбической сингонии с группой симметрии $A21am$, которая учитывает колебания титан-кислородных октаэдров. Также выяснилось, что в данном ряду соединений существует катионное разупорядочение, в результате которого часть катионов висмута в слое флюорита замещено катионами щелочноземельных металлов. Количество щелочноземельных металлов в слое флюорита зависит от их радиуса и варьируется от 0 (для $CaBi_4Ti_4O_{15}$) до 28% (для $BaBi_4Ti_4O_{15}$). Замещение катионов висмута приводит к увеличению длины связи $Bi-O$ в слое Bi_2O_2 и тем больше, чем больше радиус катиона щелочноземельного металла.

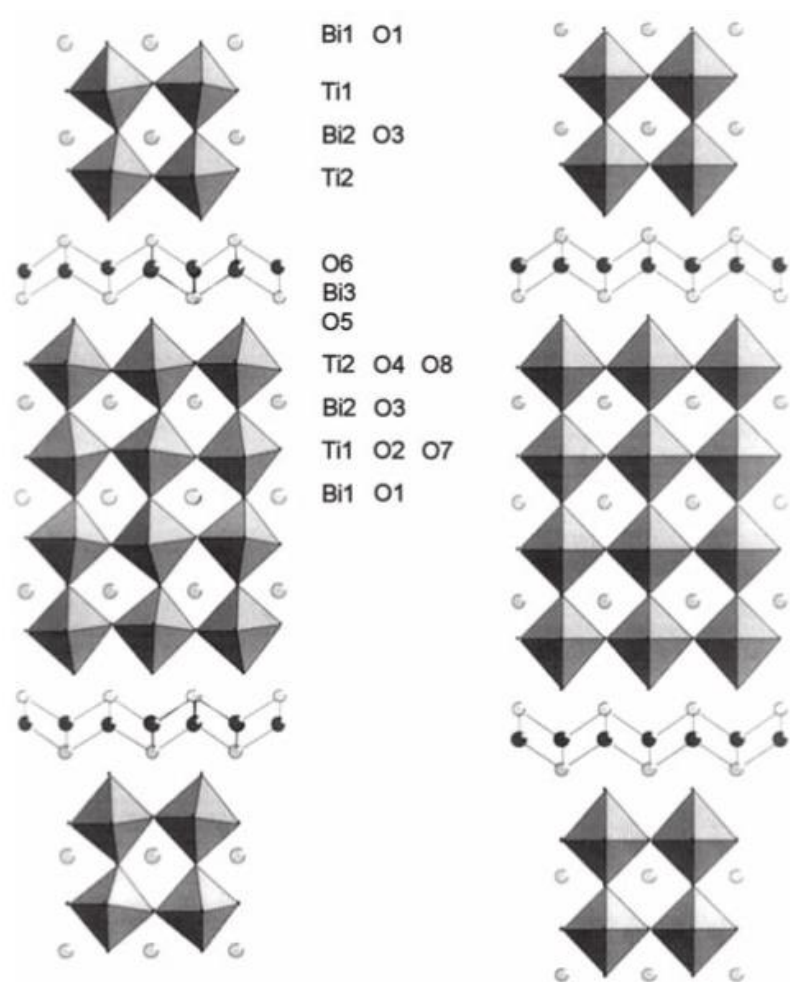


Figure 3. Ortorombic $A21am$ and tetragonal $I4/mmm$ structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$ [21]

Рисунок 22 Орторомбическая и тетрагональная структура $BaBi_4Ti_4O_{15}$ [76]

2.2.2. Физико - химические свойства висмутсодержащих перовскитоподобных титанатов

Несмотря на то, что в литературе описывается достаточно много реакций выщелачивания и расщепления для других фаз Ауривиллиуса возможность ионнообменных реакций с участием титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ упоминается только в одной работе [77], однако приведенные в ней дифрактограммы позволяют утверждать, что авторы получили не протонированную форму, а диоксид титана.

Также данная фаза не способна интеркалировать молекулы воды и органических соединений, однако обрабатывая титанат висмута бутиллитием в сравнительно мягких условиях можно интеркалировать литий в межслоевое

пространство. [78], [79] Эта реакция возможна за счет частичного восстановления атомов висмута и титана и ведет к образованию соединения с формулой $\text{Li}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, которое расщепляется посредством гидролиза с образованием нанопластин $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. [80]

Обрабатывая титанат висмута йодидом лития при более жестких условиях можно интеркалировать его в межслоевое пространство с образованием соединения $\text{LiI}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{11}$. [81]

Достаточно большое внимание уделяется исследованию фотокаталитической активности титанатов висмута. Это объясняется тем, что предполагается, что большинство висмутсодержащих соединений поглощают видимый свет. Измерения оптической ширины запрещенной зоны трехслойного и четырехслойных титанатов висмута показали, что она находится в диапазоне от 3-4,5эВ. Подробнее величины представлены в следующей таблице:

Таблица 5 Ширины запрещенной зоны титанатов висмута

Соединение	Ширина запрещенной зоны, эВ	Литературный источник
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наночастицы (золь-гель)	3,27	[82]
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ пленка (золь-гель)	3,59	[83]
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ пленка (золь-гель)	4,44	[83]
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ пластины (твёрдофазный синтез)	2,93	[84]
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ пленка (золь-гель)	3,4	[85]
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}/\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ композитная пленка (золь-гель)	4,10	[83]

В качестве показательной реакции обычно используют реакции разложения органических красителей (метилового оранжевого и родамина -Б) и фенола, реже

исследуется процесс восстановления водорода из водно-спиртовой смеси. Облучение обычно проводят светом видимого диапазона и природным солнечным светом.

Таблица 6 Фотокаталитическая активность титината висмута

Катализатор	Процесс	Условия облучения	Литературный источник
Композит $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{C}$	Разложение метилового оранжевого	Солнечный свет	[77]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ нанопластины	Разложение родамина-Б	Солнечный свет	[86]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ наночастицы	Разложение родамина-Б	200Вт Хе лампа	[82]
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ композит	Разложение родамина-Б и 2,4-дихлорфенола	500 Вт Хе лампа (от 420 нм)	[87]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ нановолокна	Разложение родамина-Б	500 Вт Хе лампа (от 420 нм)	[88]
Композит графитированный $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Разложение оранжевого кислого	500 Вт Хе лампа (от 420 нм)	[89]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (наносферы, наноленты, нанопластины)	Разложение родамина-Б	500 Вт Хе лампа (от 400 нм)	[90]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{S}_3$	Разложение родамина-Б	300 Вт Хе лампа	[91]
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Разложение родамина-Б и метилового оранжевого	400 Вт галогеновая лампа	[92]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ мезопористый	Разложение родамина-Б	350 Вт Хе лампа (от 420 нм)	[93]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ сферические частицы (10-90 нм)	Разложение метилового оранжевого	20 Вт УФ-лампа	[94]
$\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$	Разложение фенола	УВ-вид	[95]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ пленка	Разложение метилового оранжевого	250 Вт ртутная лампа низкого давления (253,7 нм)	[96]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$	Разложение	250 Вт ртутная лампа высокого	[97]

	метиленового голубого	давления	
BiOCl/ Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Разложение метилового оранжевого	УФ	[98]
Композит графитированный C ₃ N ₄ / Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ / Bi ₂ Ti ₂ O ₇ с соосажденной Pt	Выделение водорода из водно-спиртовой смеси, жертвенный агент - триэтаноламин	300 Вт Хе лампа	[99]

3. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы заключалась в синтезе трехслойного слоистого перовскитоподобного оксида $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и четырехслойных висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных титанатов ($\text{ABi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), относящихся к фазам Ауривиллиуса, титаната $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ со структурой фаз Раддлесдена-Поппера и $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ со структурой фаз Диона-Якобсона, исследовании возможности получения производных данных соединений методами мягкой химии, а также исследованию их физических свойств и фотокаталитической активности.

Исходные соединения были получены двумя методами. Основным методом синтеза исходных соединений являлся высокотемпературный керамический синтез. Также методом синтеза из растворов расплавов был получен образец титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Эти два метода позволяют получать сложные оксиды со слоистой структуры из простых оксидов, карбонатов и нитратов при этом синтез из растворов расплавов позволяет понизить температуру и время синтеза. Для того, чтобы получить термодинамически неустойчивые при высоких температурах фазы был использован метод ионного обмена. Так, возможность получения протонированных фаз была исследована путем обработки исходных соединений, относящихся к группам Раддлесдена-Поппера и Диона-Якобсона растворами соляной и азотной кислот. Реакция кислотного выщелачивания слоя типа флюорита $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ из фаз Ауривиллиуса также проводилась обработкой исходных соединений, полученных керамическим методом, растворами соляной и азотной кислот. Возможность осуществления реакций ионного обмена межслоевых катионов щелочных металлов в фазах Раддлесдена-Поппера и Диона-Якобсона на катионы с более маленькими радиусами проводилась в расплавах соответствующих нитратов.

Для исследования полученных образцов использовались методы рентгенофазового анализа, термического анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, фотометрии с индуктивно связанной плазмой и спектроскопии диффузного отражения. Фотокаталитическая активность измерялась на примере реакций выделения водорода из водно-спиртовых смесей и разложения красителя метилового оранжевого.

Рентгенофазовый анализ

Определение качественного состава всех полученных образцов осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа с использованием настольного дифрактометра Rigaku Miniflex II (РЦ “Рентгено-дифракционные методы исследования СПбГУ”) с излучением $\text{CuK}\alpha$. Дифрактограммы снимались в диапазонах $2\theta = 3-60^\circ$ и $5-60^\circ$. Качественный состав определялся с использованием литературных данных и базы данных порошковой дифракции ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Параметры решетки рассчитывались с помощью программного комплекса TOPAS.

Термический анализ

Термогравиметрический анализ проводился на приборе TG 209 F1 Libra, Netzsch. Съемка образцов в общем случае проводилась при скоростях 5 и $10^\circ/\text{мин}$ в диапазоне температур $30-900^\circ\text{C}$, в атмосфере аргона или осушенного воздуха. Данные ТГ использовались для расчета степени гидратирования и протонирования полученных производных.

Исследование дегидратации и десорбции для полученных производных осуществлялось с помощью метода синхронного термического анализа с анализом выделяющихся газов на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (Netzsch). Съемка образцов так же проводилась в при скоростях 5 и $10^\circ/\text{мин}$ в диапазоне температур $30-900^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона.

Все измерения проводились в РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования СПбГУ”.

ИК-спектроскопия образцов

Для исследования характера связывания воды и наличия нитрогрупп, в межслоевом пространстве или адсорбированных на поверхности образца, использовался метод твердотельной ИК-спектроскопии. Для измерения бралась фиксированная навеска образца (7мг) и перетиралась с предварительно прокаленным КВг. Полученная смесь прессовалась в таблетки. Для исследования использовался ИК-Фурье спектрометр IRAffinity-1 (РЦ “Методы анализа состава вещества”). Съемка проводилась в диапазоне $400-4000\text{см}^{-1}$.

Получение изображений СЭМ образцов и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Для исследования морфологии и распределения по размерам некоторых полученных образцов использовался метод сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии были получены в междисциплинарном РЦ “Нанотехнологии” на электронном микроскопе Zeiss Merlin. Приставка для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCAx-act использовалась для количественного элементного анализа образцов, методом точечной съемки спектров.

Фотоэлектронная спектроскопия

Метод фотоэлектронной спектроскопии использовался для анализа образцов, изменивших цвет в ходе фотокаталитического эксперимента. Предполагая, что потемнение было вызвано восстановлением поверхностных атомов висмута, целью исследования было проверить поверхность полученных образцов на присутствие наночастиц металлического висмута.

Исследование проводилось на комплексном фотоэлектронном и растровом фотоэлектронном спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi в РЦ “Физические методы исследования поверхности”

Фотометрия с индуктивно связанной плазмой

Фотометрия с индуктивно связанной плазмой использовалась в качестве вспомогательного метода для более точной интерпретации данных ТГ при расчете степени протонирования фазы $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$. Так как протонированное производное оказалось нерастворимым в растворе азотной кислоты для анализа использовалась надосадочная жидкость, полученная после ионного обмена при синтезе протонированной формы. Для учета примесей непрореагировавшего калия, бравшегося в избытке, также измерялся образец, полученный выдерживанием исходного образца в воде.

Исследование проводилось в РЦ “Методы анализа состава вещества” на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu)

Спектроскопия диффузного отражения

Для всех полученных образцов были записаны спектры диффузного отражения. Измерения проводили на спектрометре Shimadzu UV-2550, оснащенном интегрирующей сферой ISR-2200

Для измерения необходимое для заполнения кюветы количество образца прессовалось в кювете. В случае недостаточного количества образца ($\text{CsBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{13}$) он помещался тонким слоем на поверхности предварительно спрессованного в кювете BaSO_4 .

Оптическую ширину запрещенной зоны рассчитывали по данным спектров диффузного отражения с использованием метода Кубелки-Мунка. Для этого строился график в координатах $(F \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, ширина запрещенной зоны определялась по пересечению линейных участков графика.

Исследование фотокаталитической активности

Исследование фотокаталитической активности проводилось по двум методикам с использованием двух эталонных реакций: реакции выделения водорода из водно-этанольной смеси и реакции окисления красителя метилового оранжевого.

Исследование выделения водорода

Для исследования выделения водорода использовалась установка, состоящая из двухкамерной фотокаталитической ячейки, магнитной мешалки, источника света, и системы газовой циркуляции. (Рисунок 23) В одну камеру ячейки помещалась суспензия с образцом, во вторую – раствор светофильтра (KCl/NaBr), который отсекает излучение с длиной волны меньше 220 нм и служит для охлаждения образца, в ячейке поддерживалась температура 15°C. В качестве источника излучения использовалась ртутная лампа.

Для приготовления суспензии 60 мг исследуемого образца измельчалось и смешивалось с 60 мл 1% раствора этанола, полученная суспензия подвергалась обработке ультразвуком в течение 10 минут. Затем 50 мл суспензии помещалось в реакционную ячейку. Перед началом эксперимента ячейка продувалась аргоном в

течение 1 часа. После начала эксперимента отбор проб для хроматографии осуществлялся каждые 15 минут.

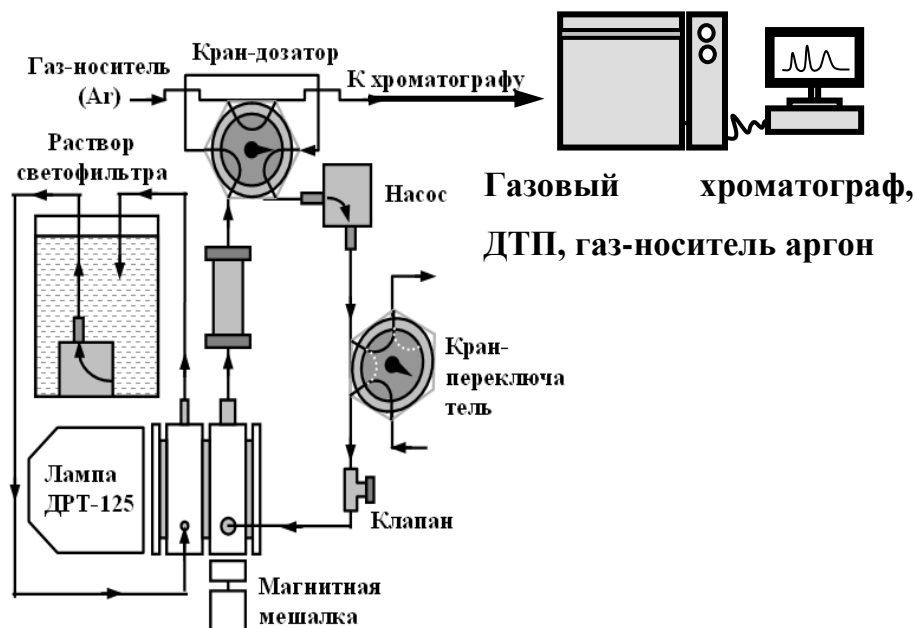


Рисунок 23 Схема фотокаталитической установки для реакции выделения водорода

Фотокаталитическое окисление метилового оранжевого

Установка для исследования фотокаталитического окисления метилового оранжевого состоит из реактора, системы охлаждения и продувания воздухом, ртутных ламп и магнитной мешалки (Рисунок 24).

Суспензию готовили из 100 мл 1% раствора метилоранжа и 100 мг предварительно измельченного образца, перед перенесением пробы в реактор ее подвергали ультразвуковому воздействию в течение 1 минуты. Лампы включали за десять минут до начала эксперимента – время, необходимое для выхода на режим. Пробы отбирали до и во время опыта с разными промежутками от 10 минут до 24 часов, ввиду медленного прохождения процесса. Анализ начальной и конечной (24ч) проб проводится спектрофотометрическим методом в интервале длин волн 200-600 нм.

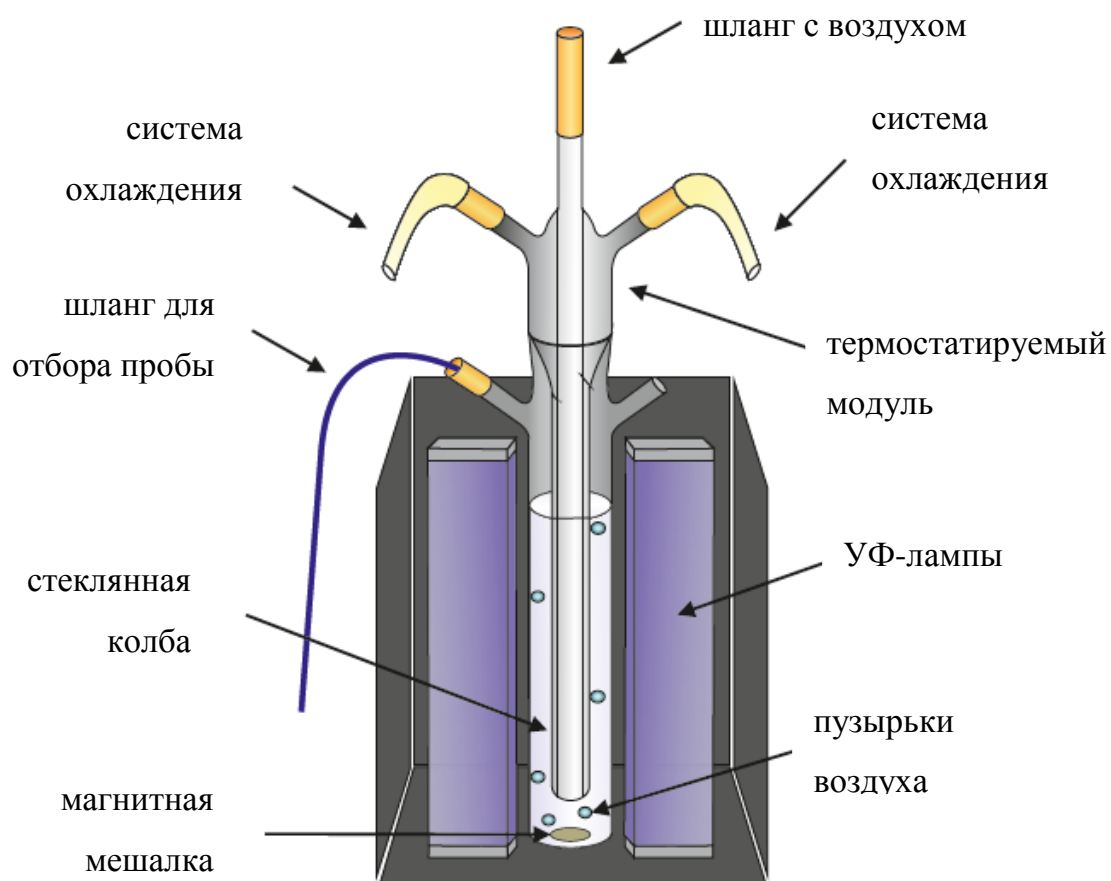


Рисунок 24 Схема фотокаталитической установки для реакции разложения метилового оранжевого

Ввиду возможного собственного фоторазложения метилоранжа проводился контрольный опыт без катализатора в течение 24ч.

3.1. Трехслойный титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

3.1.1. Синтез

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ был получен керамическим методом и синтезом из расплава, в соответствии с разработанными ранее методиками. В качестве исходных реагентов использовались простые оксиды Bi_2O_3 и TiO_2 . Перед синтезом все реагенты прокаливались при температуре 600°C для удаления влаги, смешивались между собой и подвергались перетиранию в агатовой ступке из расчета 30 минут на грамм смеси. Количества реагентов брались в соответствии с реакцией:



В случае керамического синтеза полученную в результате перетирания шихту прессовали перед прокаливанием для лучшего контакта реагентов, синтез вели в две стадии. Первое прокаливание, необходимое для спекания шихты и предотвращения вытекания оксида висмута при нагреве, осуществлялось при 600°C в течение 8 часов, второе при 1100°C. Также, для компенсации потери оксида висмута в результате испарения, он брался в 20% избытке.

В случае синтеза из растворов расплавов в качестве флюса использовалась смесь NaCl и KCl в соотношении 1:1. При этом соотношение флюса к реагенту варьировали для получения порошков разной морфологии и размеров. Синтез проводили при 800-1000°C в течение 2 часов. Влияние условий синтеза на морфологию полученных частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии.

Фазовый состав всех образцов проверялся с помощью рентгенофазового анализа.

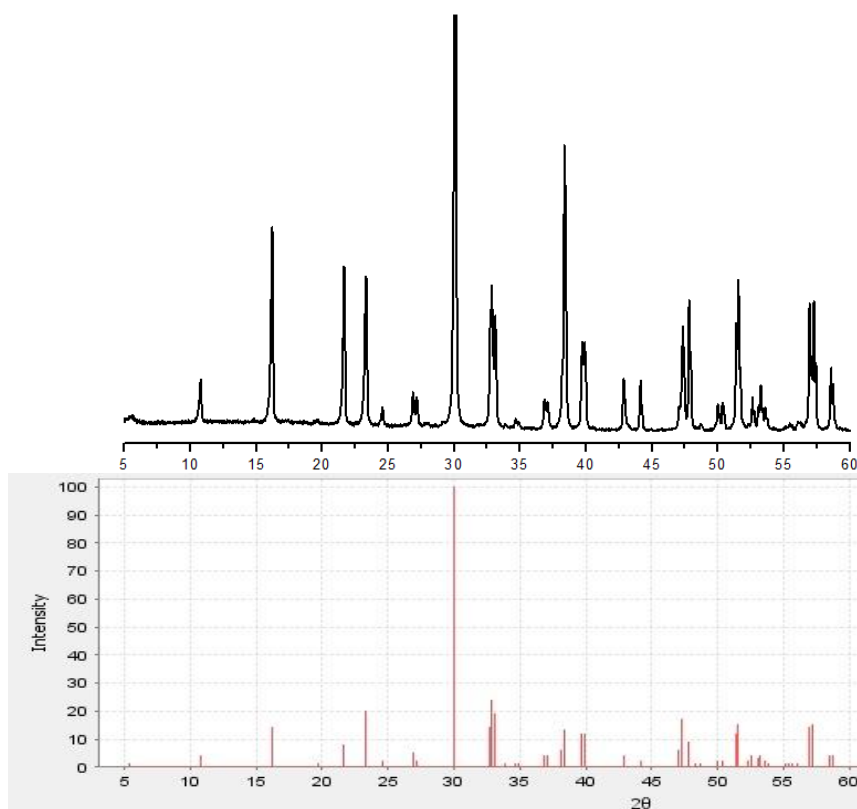


Рисунок 25 дифрактограмма Bi₄Ti₃O₁₂, полученного керамическим методом в сравнении с базой (ICDD № 00-035-0795)

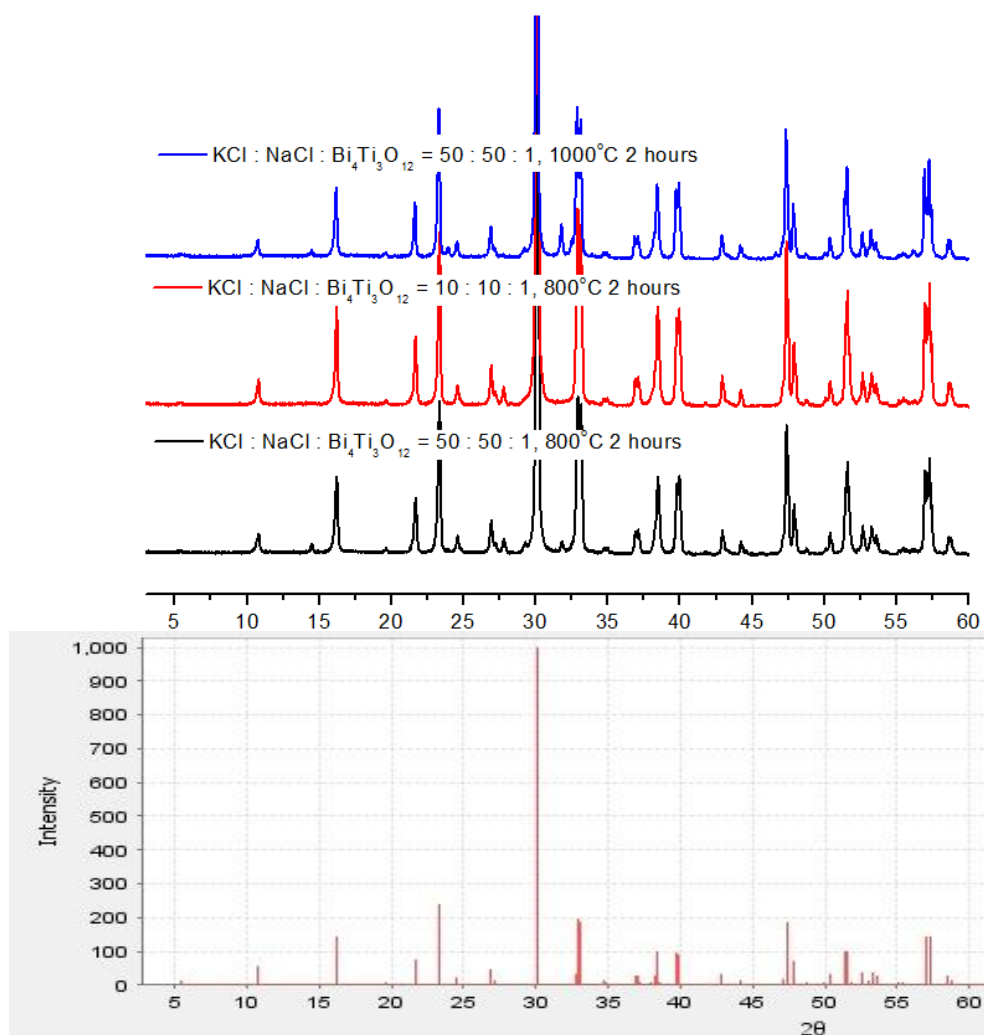


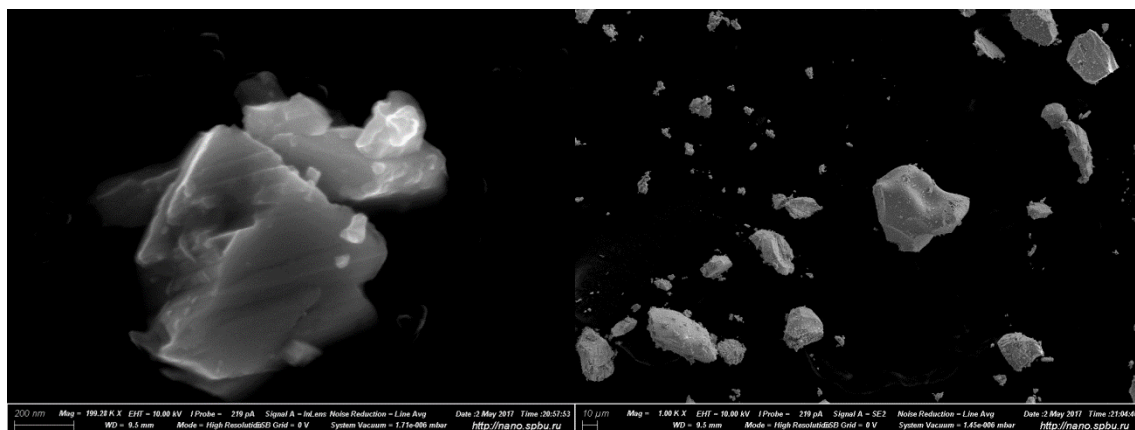
Рисунок 26 дифрактограмма $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, полученного синтезом из расплава в разных условиях всравнении с базой (ICDD № 01-077-9500)

Сравнение полученных образцов с дифрактограммами из международной базы данных порошковой дифракции (ICDD) (Рисунок 25 и Рисунок 26) показало, что все образцы были получены в чистом виде и относятся к фазе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Кристаллизуются в орторомбической сингонии.

Влияние методики синтеза титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на морфологию и размер полученных частиц

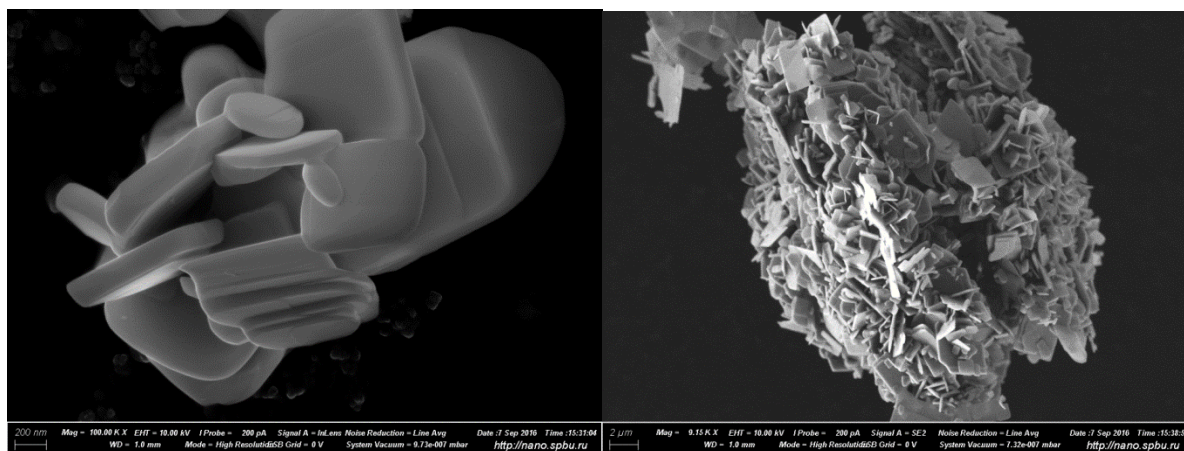
Фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была синтезирована двумя способами: традиционным высокотемпературным керамическим синтезом и синтезом из растворов расплавов с целью изучения влияния условий синтеза на морфологию образцов. Для частиц, полученных этими двумя методами, были сняты микрофотографии СЭМ. Ниже представлены условия синтеза и изображения полученных частиц:

Керамический синтез, 1 прокаливание - 600°C, 8 часов, 2 прокаливание-1100°C 8 часов, общее время синтеза – более 16 часов.



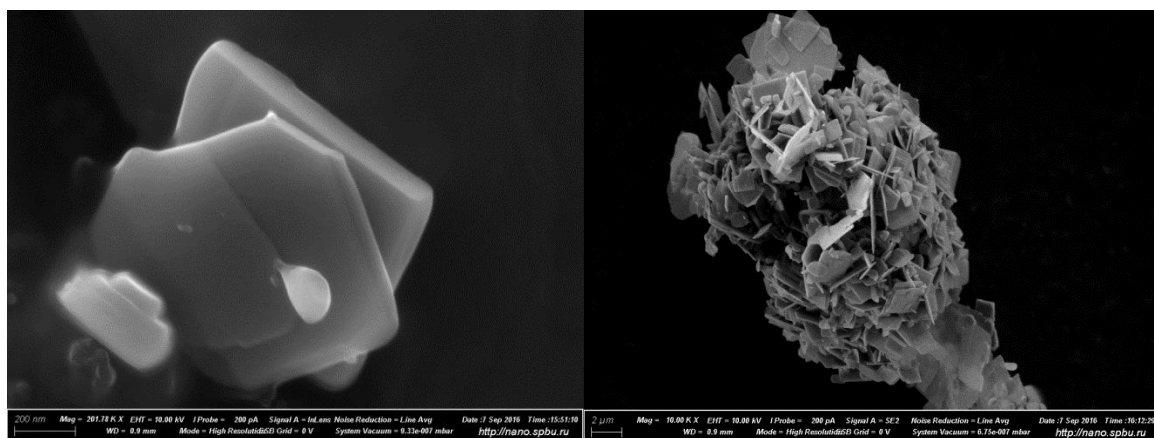
Полученный образец состоит преимущественно из агрегатов поликристаллов, размерами более 20 мкм, при большем увеличении видно, что более мелкие частицы не имеют определенной формы и размеров.

Синтез из раствора расплавов, мольные соотношения флюса и реагентов - $\text{KCl} : \text{NaCl} : \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} = 50 : 50 : 1$; выдерживание при 800°C в течение 2 часов.

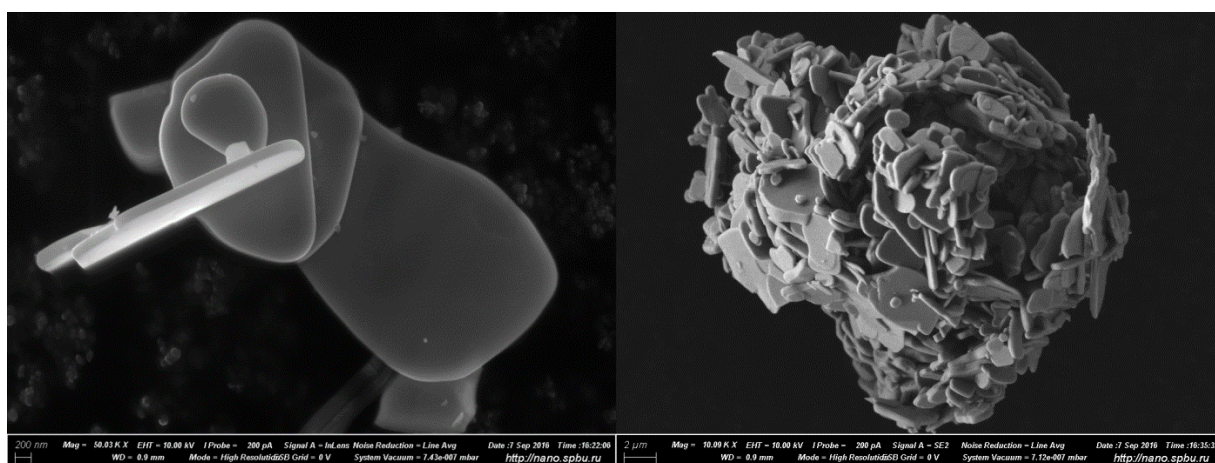


Образец представляет собой агрегаты, состоящие из пластинчатых частиц. Толщина всех частиц примерно одинаковая и составляет 100-200 нм.

Синтез из раствора расплавов, мольные соотношения флюса и реагентов - $\text{KCl} : \text{NaCl} : \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} = 10 : 10 : 1$; прокаливание при 800°C в течение 2ч



Так же, как и предыдущий образец состоит из тонких агрегированных пластин. Синтез из раствора расплавов, молярные соотношения флюса и реагентов - $\text{KCl} : \text{NaCl} : \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} = 50 : 50 : 1$; прокаливание при 1000°C в течение 2ч



Образец, полученный при 1000°C так же, как и два предыдущих образца состоит из агрегированных пластинчатых частиц. Однако, в отличие от образцов, полученных при более низких температурах, наблюдается “оплавление” частиц с краев, за счет чего форма частиц меняется с преимущественно прямоугольной (для предыдущих двух образцов) к более округленной.

Использование синтеза из растворов расплавов позволяет понижать температуру реакции и уменьшать длительность процесса, что приводит к образованию более равномерных по размеру и форме частиц. При этом, для получения ровных частиц маленьких размеров оптимально использовать большее соотношение флюса к веществу и наиболее низкие температуры.

3.1.2. Исследование возможности получения протонированных форм

Так как в литературе нет достоверной информации о возможности получения протонированных форм титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (кроме работы 2016 года [77] где утверждается, что получена протонированная форма, однако приведенные результаты РФА позволяют утверждать, что авторы получили диоксид титана) это было решено сделать в рамках данной работы.

Для того, чтобы исследовать возможность выщелачивания слоя флюорита $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, из межслоевого пространства соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ проводился ряд опытов, в ходе которых исходное соединение, полученное керамическим высокотемпературным синтезом, обрабатывалось растворами азотной и соляной кислот. При этом варьировалось время реакции (от 1 дня до 4 недель), температура (комнатная и повышенная 60°C), и концентрация кислот (0,1M; 1M; 2M; 3M; 6M; 12M). Полученные образцы исследовались с помощью метода рентгенофазового анализа, а также в ряде случаев методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и синхронного термического анализа.

Таблица 7 Условия обработки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ растворами кислот

Масса вещества	Концентрация кислоты	Объем кислоты
Азотная кислота, 20°C		
1 г	0,1M	35 мл
1 г	1M	17 мл
1 г	2M	17 мл
1г	6M	12 мл
Азотная кислота, 60°C		
1г	0,1M	35 мл
1г	1M	17 мл
1г	2M	17 мл
1г	6M	12 мл
Соляная кислота, 20°C		

0,5 г	0,1М	14 мл
0,5 г	1М	9 мл
0,5 г	3М	9 мл
0,5 г	6М	5мл
0,5 г	12М	5 мл

Фазовый состав всех полученных образцов контролировался методом рентгенофазового анализа.

Как видно из дифрактограмм (Рисунок 27) при обработке соединения растворами азотной кислоты при комнатной температуре в течение 4 недель образование новых фаз не наблюдается, из чего можно сделать вывод о том, что данная фаза устойчива по отношению к обработке азотной кислотой при комнатной температуре.

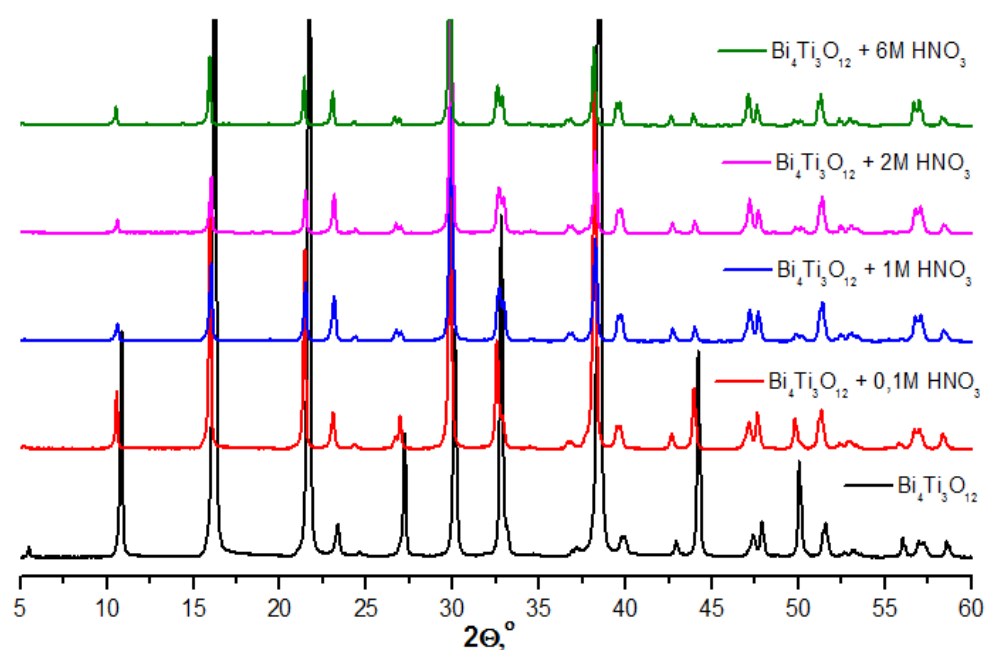


Рисунок 27 Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, обработанного растворами HNO_3 разных концентраций при комнатной температуре

Обрабатывая исходное соединение растворами азотной кислоты при повышенной температуре (60°) в течение 1 недели и более было обнаружено появление новой фазы в случае 2 и 6М концентраций (при этом 6М соединение почти полностью растворилось). (Рисунок 28)

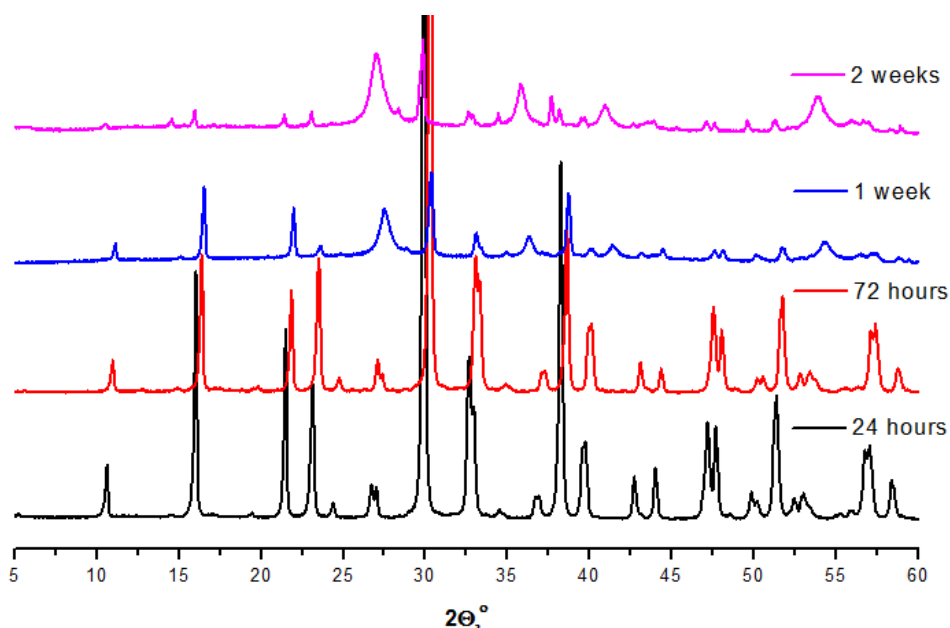


Рисунок 28 Дифрактограммы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, обработанного 2М раствором HNO_3 при 60°C

Полученную новую фазу трудно сразу однозначно идентифицировать. Сложность идентификации данной фазы состояла в том, что полученная дифрактограмма состоит из малочисленных широких рефлексов, что также наблюдается для монослоев при расщеплении. [58] Однако при этом не наблюдается характерных для протонированных фаз сдвигов рефлексов, характеризующих изменение параметра решетки c .

Методом рентгенофазового анализа было доказано, что полученный образец состоит из нескольких фаз, образующихся в результате выщелачивания. Предположительно сначала исходное соединение переходит в соединение состава $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а затем при дальнейшем выщелачивании разлагается до диоксида титана в модификации рутила.

Обработка $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ растворами соляной кислоты так же не приводит к образованию новых фаз при использовании низких концентраций (0,1М; 1М; 3М); при

использовании более концентрированных кислот наблюдается постепенное растворение исходной фазы и образование BiOCl .

3.2. Четырехслойная фаза Раддлесдена-Поппера $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

3.2.1. Синтез

Для синтеза $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ использовался метод, предложенный авторами исследования [73]. В качестве исходных реагентов были использованы простые оксиды Bi_2O_3 , TiO_2 и нитрат калия. Перед синтезом все реагенты прокаливались для удаления влаги и подвергались измельчению в агатовой ступке в гептане (или гексане). Температуры прокаливания для Bi_2O_3 , TiO_2 , KNO_3 были соответственно 600, 600 и 200°C. Количества реагентов брались в соответствии с уравнением реакции:



Исходную шихту прессовали перед прокаливанием для лучшего контакта реагентов, синтез вели в две стадии, прокаливая шихту в корундовом тигле при 750°C в течение 8 часов с промежуточным перетиранием. Несмотря на то, что авторы исследования утверждают, что чистая фаза получается при использовании шихты, не содержащей избытка калия или висмута, в данной работе выяснилось, что для получения чистой фазы в таком случае требуется ввести дополнительную предварительную стадию прокаливания при 600°C. В результате для компенсации потерь калия при прокаливании нитрат калия брали в 20% избытке.

3.2.2. Получение гидратированных фаз

В литературе имеется всего одна публикация [73], где исследуется данная фаза. В ней описана возможность гидратирования $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ в атмосфере влажного воздуха, однако рассматривая данное соединение как перспективный материал для фотокаталитических реакций и учитывая, что их обычно проводят в водной среде, было решено также исследовать процессы в водной среде. Для этого предварительно измельченное исходное соединение, полученное керамическим методом, выдерживалось в виде суспензий в соотношении 1 грамм соединения на 40 мл воды в течение 1 недели.

Также был проведен контрольный опыт по гидратированию данной фазы в атмосфере влажного воздуха. Для этого 3 грамма исходного соединения выдерживались в течение 4 дней в эксикаторе, где поддерживалась относительная влажность воздуха 80%,.

Образование новых фаз при контакте исходного соединения с водой подтверждается данными рентгенофазового анализа. (Рисунок 29)

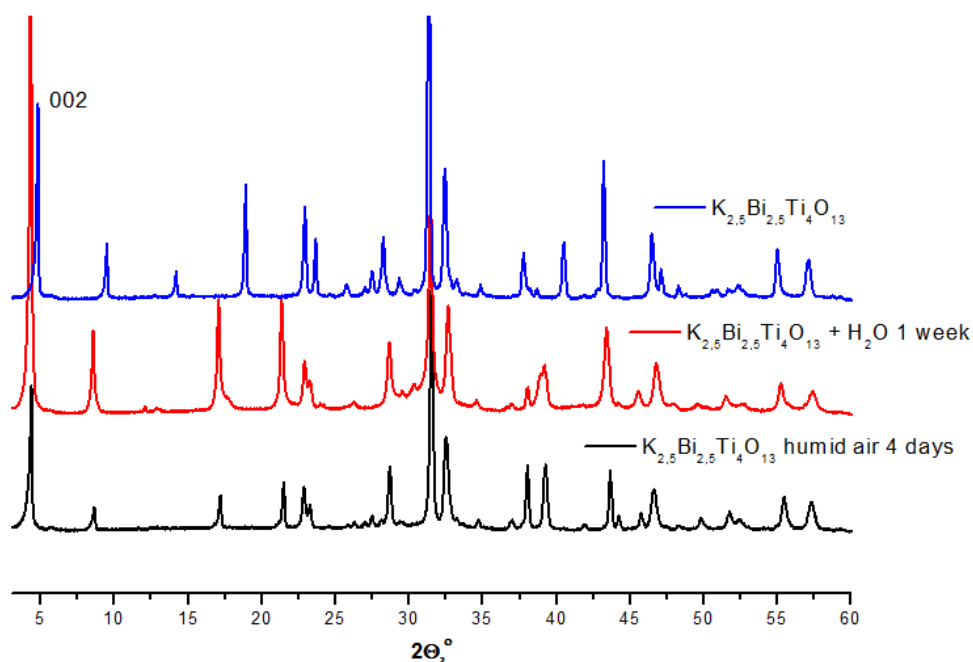


Рисунок 29 дифрактограмма исходного образца и образцов, выдержанных в воде и в атмосфере влажного воздуха

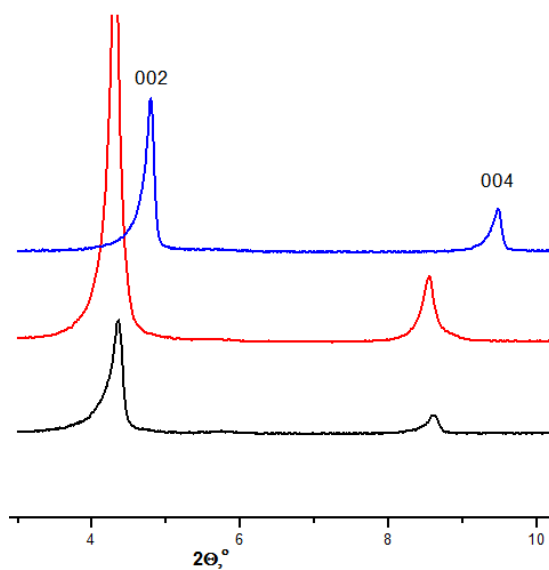


Рисунок 30 фрагмент дифрактограммы (малоугловая область) исходного образца и образцов, выдержанных в воде и в атмосфере влажного воздуха

Из дифрактограмм видно, что в обоих случаях (при обработке водой и влажным воздухом) в основном образуется одна фаза. Незначительные различия в дифрактограммах обусловлены примесным оксидом висмута и избытком калия. Смещение рефлексов от плоскостей 002 и 004 (Рисунок 30) в сторону меньших углов как правило является результатом увеличения межслоевого пространства, что обычно происходит при интеркалировании воды или других веществ. Для расчета количества интеркалированной воды был проведен термогравиметрический анализ образцов.

Результаты термогравиметрического анализа (Рисунок 31) показывают, что исходный образец теряет массу в 3 этапа в следующих температурных диапазонах: $30-160^{\circ}\text{C}$, $160-340^{\circ}\text{C}$ и $340-680^{\circ}\text{C}$ при этом основной вклад вносят первые два этапа, которые, ввиду достаточной гигроскопичности данного соединения, могут быть связаны с десорбцией воды с поверхности и из межслоевого пространства. Суммарная потеря массы составляет $2,06\%$.

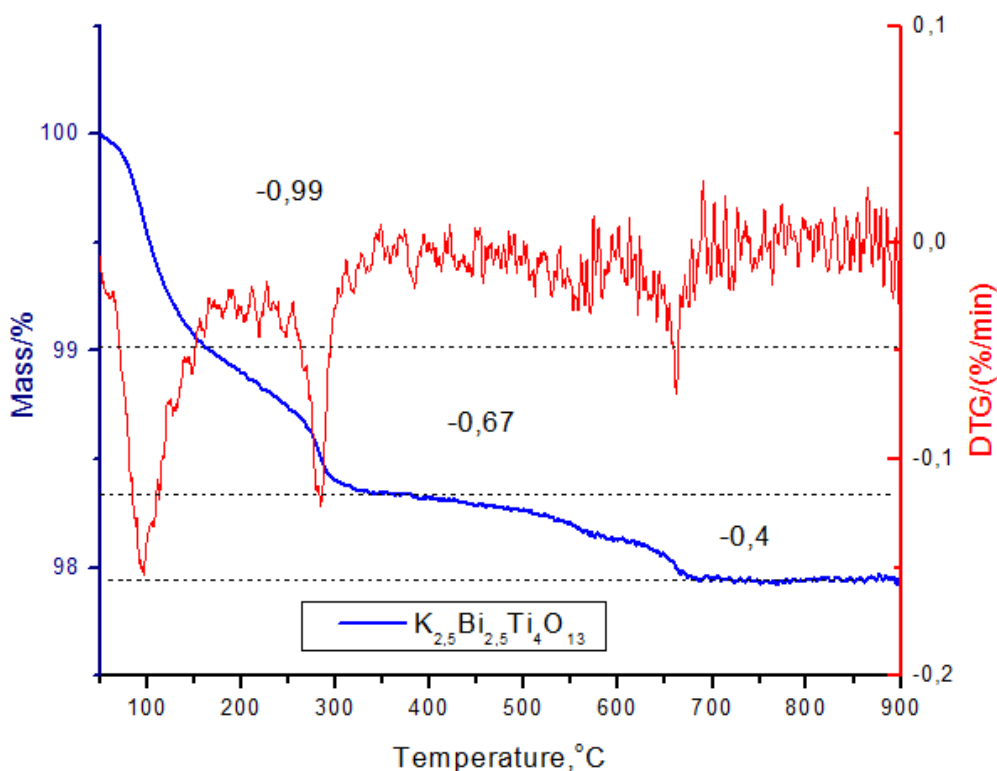


Рисунок 31 ТГ (ДТГ) исходного образца

Образец, выдержанный во влажном воздухе в течение 4 дней, как и исходный образец теряет массу в три этапа (Рисунок 32), однако при этом проявляет повышенную по сравнению с исходным соединением общую потерю массы 4,25%. Первый этап (30-180°C). скорее всего, связан с дегидратацией образца. На нем теряется 2,5% массы, что соответствует 1,45 молекулам H_2O на формульную единицу.

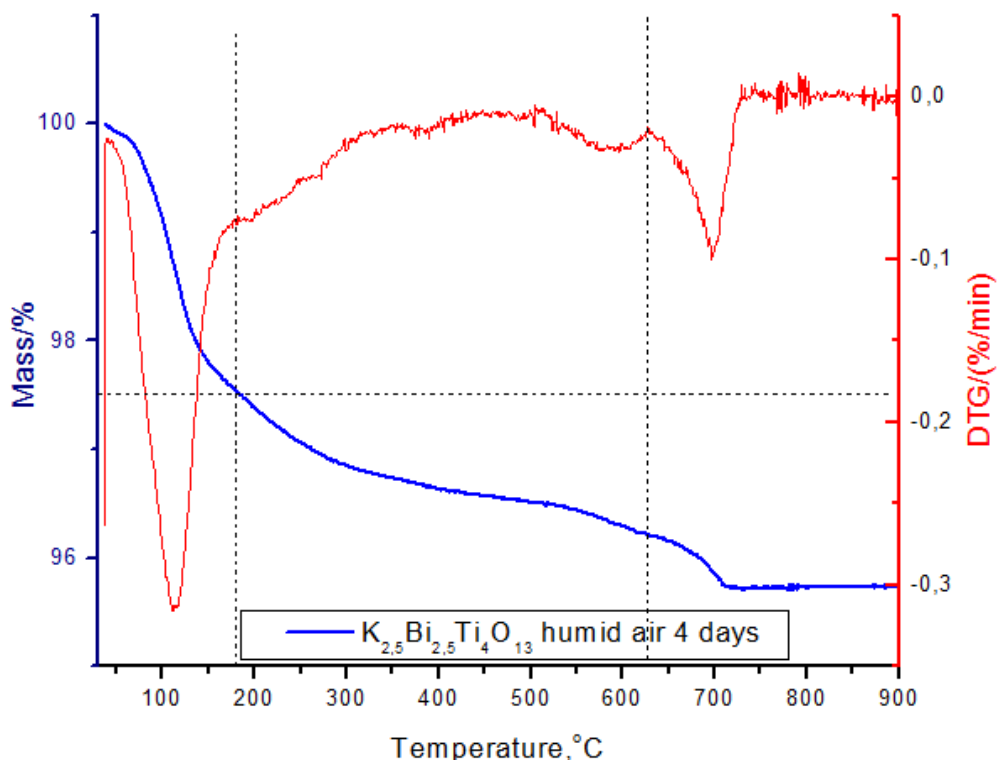


Рисунок 32 ТГ (ДТГ) образца, выдержанного в атмосфере влажного воздуха в течение 4 дней

Образец, обработанный водой в течение 1 недели, теряет массу в 3 этапа в диапазоне температур от 30 до 600 $^{\circ}C$ (Рисунок 33). Дегидратация происходит в два этапа, на первом этапе с 30-160 теряется 1,4% массы. Скорость второго этапа дегидратации достигает максимума при температуре 220 $^{\circ}C$, после чего начинают превалировать другие процессы (можно предположить, что при выдерживании соединения в воде произошел частичный ионный обмен, тогда следующий этап массопотери начинается за счет разложения протонированной формы), на данном этапе теряется 0,52% массы. Общая потеря массы за счет дегидратации составляет 1,91%, что соответствует 1,1 молекуле воды на формульную единицу.

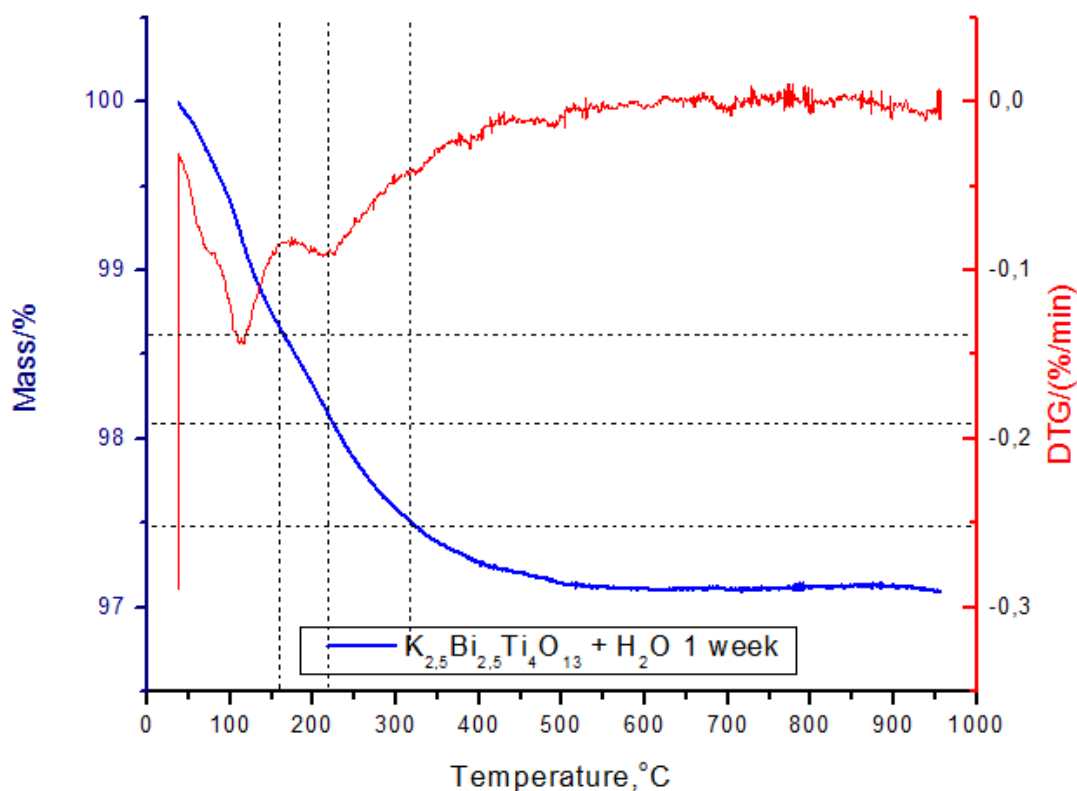


Рисунок 33 ТГ (ДТГ) образца, выдержанного в воде в течение 1 недели

3.2.3. Ионный обмен в растворах кислот

Протонированные фазы Раддлесдена-Поппера получали реакцией ионного обмена межслоевых катионов калия на протоны. Для этого исходное соединение, полученное керамическим методом, обрабатывали растворами азотной кислоты разных концентраций (0,1M, 1M, 3M, 6M, 12M) при комнатной температуре. Затем образцы промывались дистиллированной водой и сушились в эксикаторе.

Таблица 8 Условия синтеза протонированных форм

Масса вещества	Концентрация кислоты	Объем кислоты
1 г	0,1M	40 мл
1 г	1M	20 мл
1 г	3M	20 мл
1г	6M	15 мл
1г	12M	15 мл

Полученные образцы исследовались с помощью методов рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии, морфологию и размеры полученных частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии, качественный и количественный состав определяли с использованием методов EDX и ICP.

Результаты рентгенофазового анализа (Рисунок 34) показывают образование новых фаз при выдерживании исходного соединения в воде и его обработке 0,1М и 1М растворами азотной кислоты уже после 24 часов, полностью реакция завершается в течение 1 недели. Несмотря на то, что в 0,1М растворе и 1М растворе явно наблюдается образование одинаковых фаз, в 0,1М растворе кислоты также наблюдаются рефлексы от примесной фазы. Обработывая протонированную в 0,1М растворе кислоты фазу 1М раствором выяснилось, что примесная фаза растворяется в 1М растворе. Следует отметить, что образец растворился в 3М и 6М растворах, при этом пассивировался 12М раствором кислоты, постепенно растворяясь.

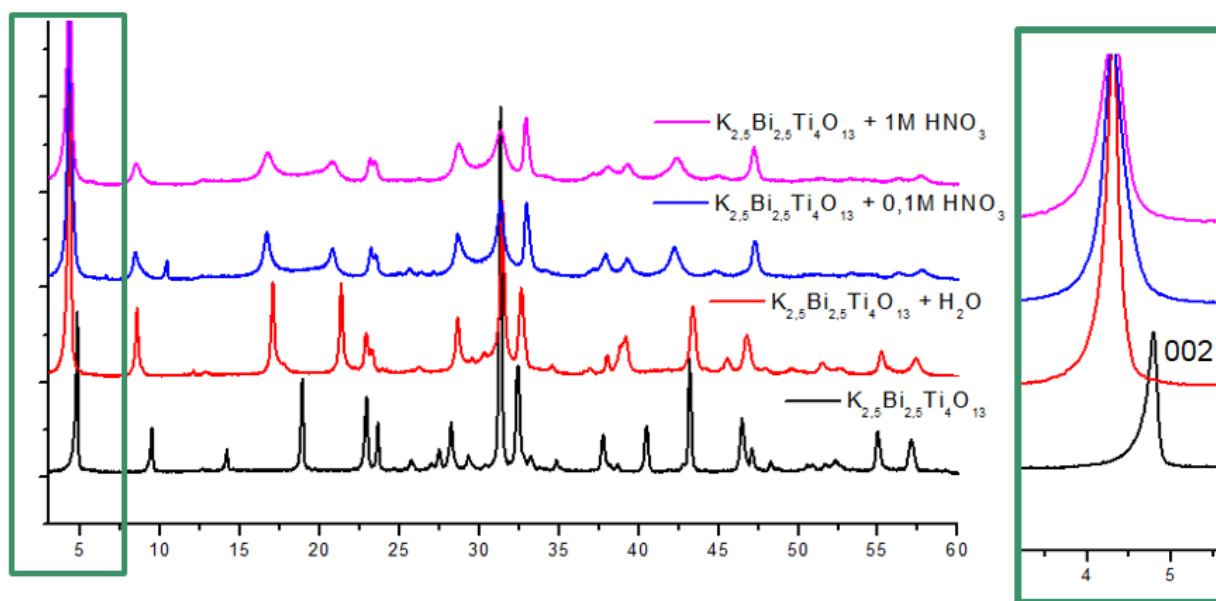


Рисунок 34 Дифрактограммы исходного $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ и обработанного водой и 0,1М и 1М HNO_3

Смещение рефлексов, отвечающих за ширину межслоевого пространства (например, выделенный рефлекс от плоскости 002) в сторону меньших углов у протонированных и гидратированных форм свидетельствует об увеличении межслоевого пространства. Это подтвердилось при расчете параметров решеток.

Результаты термогравиметрического анализа (Рисунок 36) показывают, что образцы, обработанные 0,1М и 1М растворами кислот, теряют массу при нагреве предпочтительно в одинаковых режимах. Повышенная по сравнению с гидратированной фазой потеря массы, скорее всего, является следствием протекания дополнительных процессов, а именно выделения воды при разложении протонированной формы и десорбции нитрогруппы.

Протонированное производное, полученное в 1М растворе кислоты теряет массу в четыре основных этапа. (Рисунок 35) Первые два этапа в диапазонах температур 30-90°C и 90-185°C, где наблюдается начало нового процесса, сопровождающееся изменением наклона кривой ТГ, отвечают за дегидратацию и составляют вместе 2,07% массопотери. После того, как скорость второго этапа дегидратации достигла максимума на кривой ТГ при температуре 185°C образуется перегиб, за счет появления и постепенного доминирования второго более медленного процесса. Данный этап массопотери находится в диапазонах температур 185-460°C и составляет 1,71% потери массы. Скорее всего он соответствует постепенному разложению полученного протонированного производного. Последний этап массопотери начинается при достаточно высоких температурах (650°C), он составляет 0,34% потери массы и скорее всего соответствует десорбции нитрогрупп или конденсации. Общая массопотеря составила 4,14%. Рассчитанная из данных термогравиметрии степень замещения составляет 92%, а 2,07% потери массы за счет дегидратации соответствуют 1,12 молекулам воды на формульную единицу. Таким образом, полученную в 1М растворе кислоты фазу, можно записать как $\text{H}_{1,84}\text{K}_{0,66}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13} \cdot 1,12\text{H}_2\text{O}$.

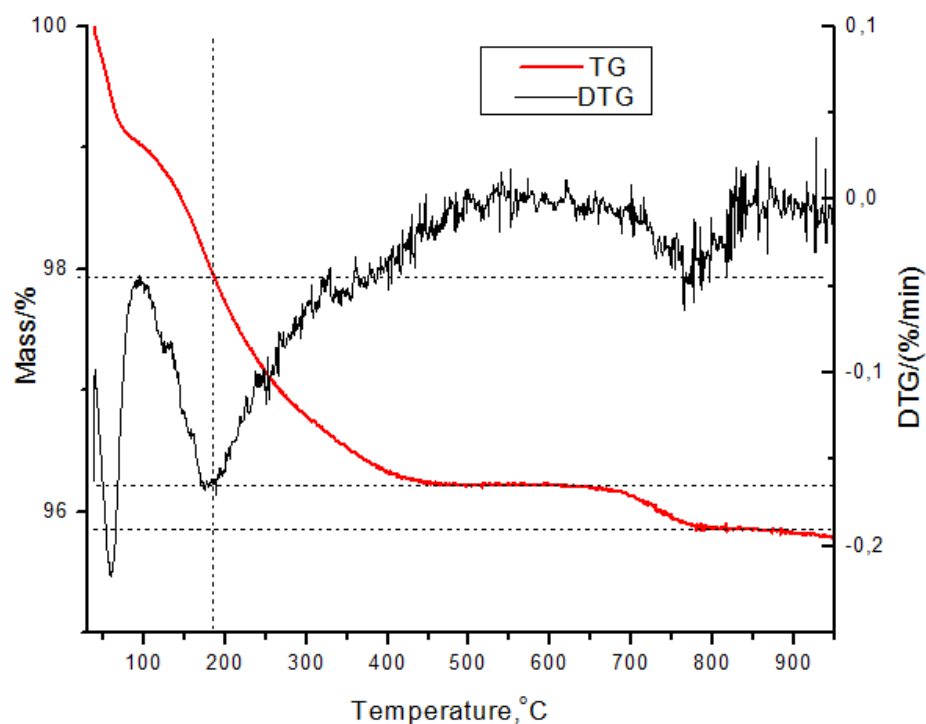


Рисунок 35 ТГ(ДТГ) $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$, обработанного 1М раствором HNO_3 в течение 1 недели

Как и в случае 1М раствора кислоты дегидратация образца, обработанного 0,1М раствором кислоты идет двухстадийно, две первые стадии составляют 2,12% массопотери. Затем при температуре 225° наблюдается начало нового более медленного процесса, который скорее всего отвечает за разложение протонированной формы, на нем теряется 1,88% массы. Наличие следующего этапа, которого нет на ТГ 1М образца, можно объяснить наличием примеси, ранее замеченной на дифрактограмме, ему соответствует сравнительно небольшая потеря массы 0,4%. Последний этап массопотери в 0,2% при высоких температурах (выше 700°C) как и в 1М образце предположительно возникает за счет конденсации или десорбции нитрогрупп. Общая массопотеря составляет 4,59%. Рассчитанная из данных ТГ степень замещения равняется 100%, количество интеркалированной воды – 1,14. Формулу фазы, полученной в 0,1М растворе кислоты можно записать как $H_2K_{0,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot 1,14H_2O$.

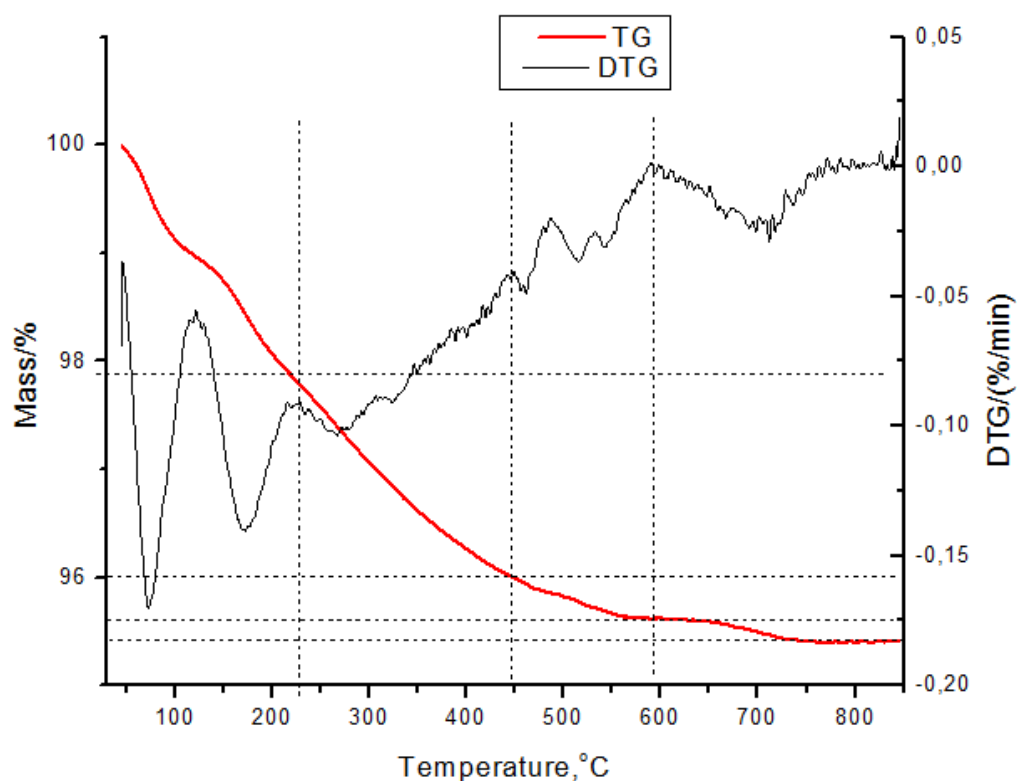


Рисунок 36 ТГ(ДТГ) $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$, обработанного 0,1М раствором HNO_3 в течение 1 недели

Наличие характеристического пика колебаний ОН-групп в высокочастотной области ИК-спектра (Рисунок 37) полученных производных подтверждает возникновение гидратированной фазы. Наличие пиков, характерных для колебаний нитро групп в образцах, обработанных кислотами (1190 см^{-1} для образца, обработанного 0,1М раствором и 1385 см^{-1} для образца, обработанного 1М раствором) подтверждает возможность объяснения появления дополнительного участка массопотери за счет их десорбции. Пики в низкочастотной области ($500\text{-}750\text{ см}^{-1}$) скорее всего вызваны колебаниями связей Ti-O в перовскитоподобных блоках.

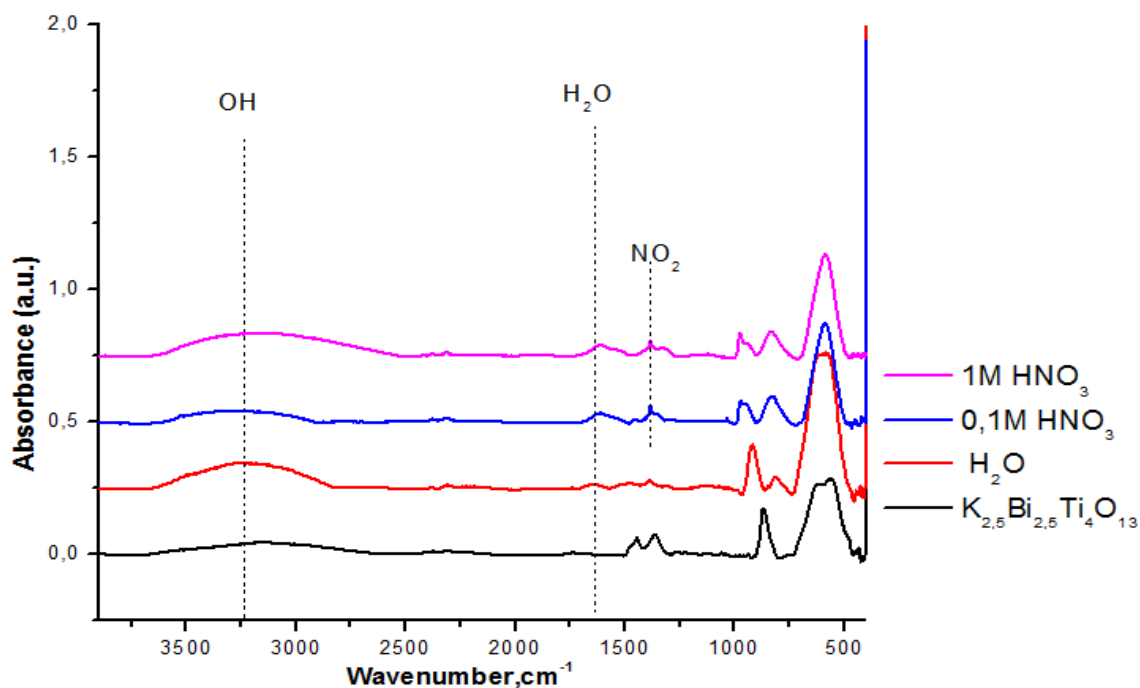


Рисунок 37 ИК-спектры исходного образца и образцов, обработанных водой и 0,1М и 1М растворами азотной кислоты в течение 1 недели

Для более точного анализа качественного и количественного состава полученных образцов были сняты спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Ввиду специфики морфологии образцов спектры снимались точно в семи точках, затем рассчитывался средний состав.

Результаты EDX исходного соединения, полученного керамическим методом:

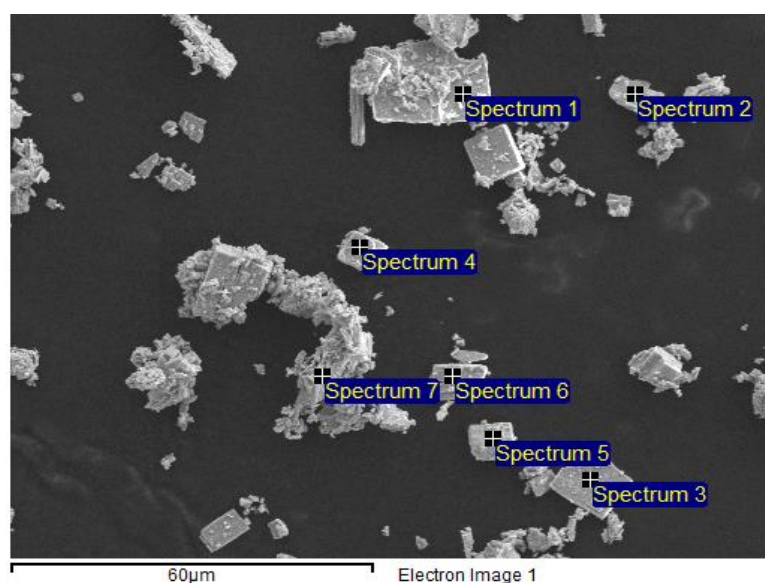


Рисунок 38 Точки снятия спектра EDX исходного соединения, полученного керамическим методом

Таблица 9 Средний количественный элементный состав исходного соединения

Элемент	O	K	Ti	Bi
Массовая доля	23,15	8,59	13,10	55,16
Молярное соотношение	21,20	3,22	4	3,87

Результаты EDX образца, обработанного водой в течение 1 недели

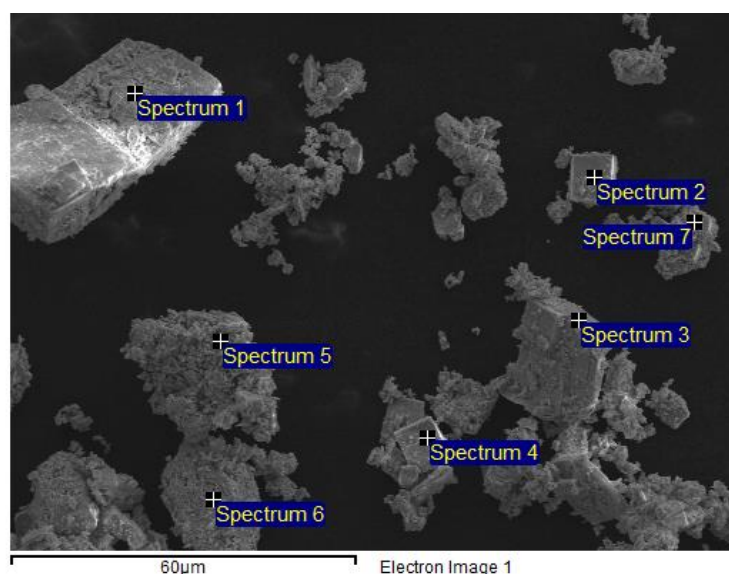


Рисунок 39 Точки снятия спектра EDX образца, обработанного водой в течение 1 недели

Таблица 10 Средний количественный элементный состав образца, обработанного водой в течение 1 недели

Элемент	O	K	Ti	Bi
Массовая доля	25,18	5,56	15,91	53,35
Молярное соотношение	18,96	1,71	4	3,07

Результаты EDX образца, обработанного 0,1М азотной кислотой в течение 1 недели

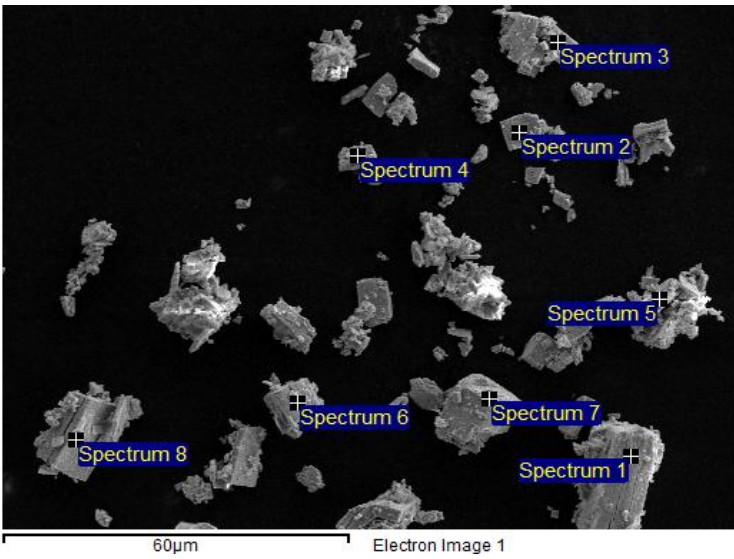


Рисунок 40 Точки снятия спектра EDX образца, обработанного 0,1М азотной кислотой в течение 1 недели

Таблица 11 Средний количественный элементный состав образца, обработанного 0,1М азотной кислотой в течение 1 недели

Элемент	O	K	Ti	Bi
Массовая доля	18,59	2,02	19,69	59,70
Молярное соотношение	11,3	0,5	4	2,78

Результаты EDX образца, обработанного 1М азотной кислотой в течение 1 недели

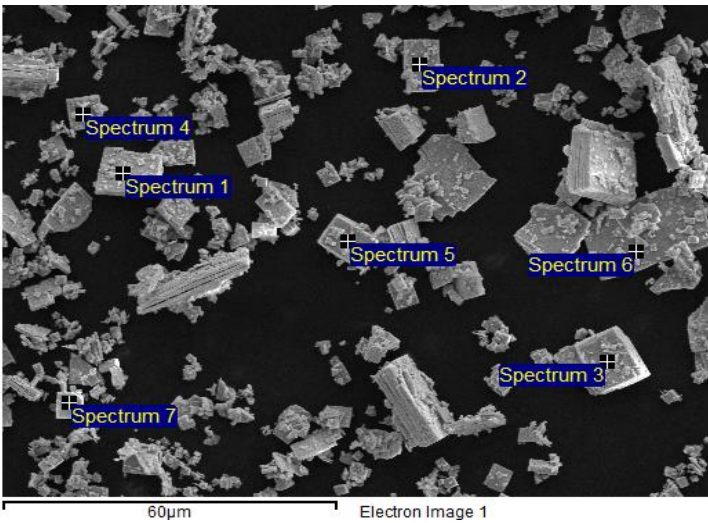


Рисунок 41 Точки снятия спектра EDX образца, обработанного 1М азотной кислотой в течение 1 недели

Таблица 12 Средний количественный элементный состав образца, обработанного 1М азотной кислотой в течение 1 недели

Элемент	O	K	Ti	Bi
Массовая доля	22,28	1,58	18,52	57,63
Молярное соотношение	14,42	0,42	4	2,85

Избыток калия в образце, полученным керамическим синтезом резко уменьшается при обработке водой в течение 1 недели, при чем его соотношение к титану как 1,71 : 4 меньше чем должно быть для непротонированного соединения исходя из формулы (2,5 : 4), это скорее всего является следствием частичного протонирования исходного соединения при длительной обработке водой, что согласуется с наличием дополнительного участка массопотери на кривой ТГ.

Соотношение калия к титану в образцах, обработанных кислотами в обоих случаях близко к 0,5:4, что соответствует полностью замещенной форме $H_2K_{0,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$.

Также были проведены дополнительные исследования по определению количественного состава полученных соединений методом фотометрии с индуктивно связанной плазмой. Так как протонированные производные не подвергаются растворению в растворах кислот, в качестве объекта использовалась надосадочная жидкость, полученная при обработке исходного соединения водой и растворами кислот в течение 1 недели. Таким образом было исследовано 9 образцов (по три образца на каждый раствор):

Таблица 13 Результаты ИСП

Образец	K, мг/л	Bi, мг/л	Ti, мг/л
КВТ + 40 мл H ₂ O	632	0,181	0,020
КВТ + 40 мл H ₂ O	639	0,233	0,012
КВТ + 40 мл H ₂ O	616	0,298	0,046
КВТ + 40 мл 0,1М HNO ₃	1520	44,3	11,3

KBT + 40 мл 0,1M HNO ₃	1490	61,4	11,1
KBT + 40 мл 0,1M HNO ₃	1500	52,3	11,1
KBT + 20 мл 1M HNO ₃	2825	6525	1825
KBT + 20 мл 1M HNO ₃	2775	6750	1863
KBT + 20 мл 1M HNO ₃	3000	7125	1978

Также была рассчитана теоретическая концентрация катионов калия в растворах в трех случаях:

Таблица 14 Теоретическая концентрация катионов калия в надосадочной жидкости

Условие	Объем раствора, мл	Концентрация К, мг/л
Растворяется только избыток калия, добавленный при синтезе исходного соединения	20	936
	40	468
Растворяется избыток калия и происходит полное замещение калия на протоны с образованием фазы $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	20	4660
	40	2330
Растворяется весь калий, процесс сопровождается разложением слоя перовскита	20	5607
	40	2804

Из результатов видно, что в воде содержится больше катионов калия, чем было бы только за счет растворения избытка калия, добавленного при синтезе, что подтверждает выводы сделанные из данных EDX о том, что при длительной (недельной) обработке данной фазы водой, происходит не только гидратирование, но и частичное замещение катионов калия протонами.

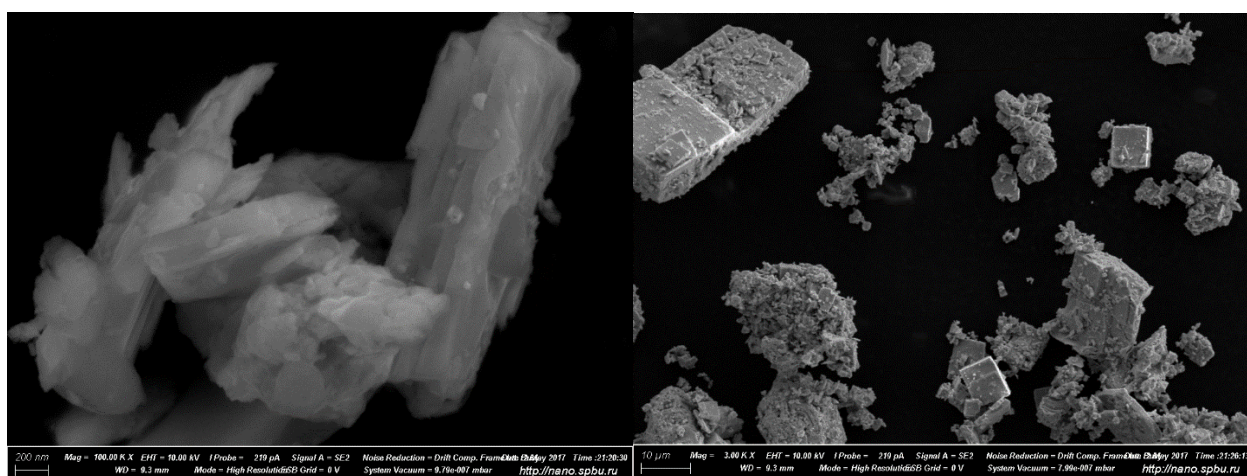
При обработке 0,1M кислотой заметно резкое увеличение концентрации катионов калия в растворе до 1500 мг/л, однако при данном объеме полное замещение привело бы к более высокой концентрации катионов в растворе (2330 мг/л). Также при обработке кислотой наблюдается увеличение концентрации катионов висмута и

титана, что говорит о начале процесса растворения перовскитовых блоков. Расчеты показали, что в 0,1М HNO₃ растворяется только 0,4% соединения, при этом около 0,2% титана остается в виде диоксида титана.

При обработке образца кислотой с 1М концентрацией наблюдается резкое увеличение концентраций катионов висмута и титана (~в 10 раз) и менее резкое увеличение концентрации катионов калия по сравнению с 0,1М кислотой. Это является явным признаком начала активного растворения исходной фазы, что по понятным причинам никак не отразилось на спектрах EDX. Степень растворения исходной фазы в этом случае составляет 27%, 7% титана которой остается в виде диоксида титана.

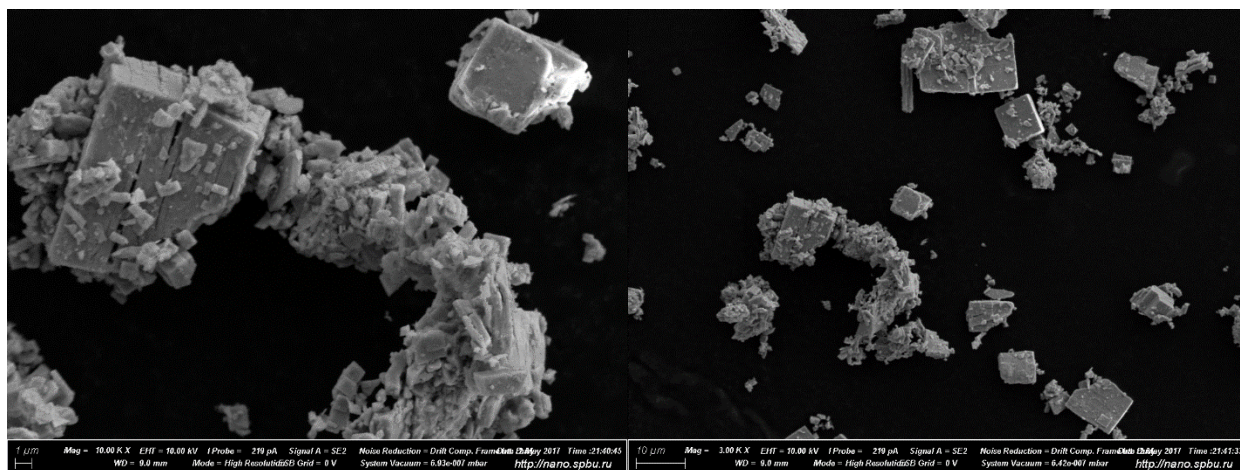
Методом сканирующей электронной микроскопии исследовалась морфология и размеры исходного соединения, полученного керамическим методом и его гидратированных и протонированных форм.

1) Микрофотографии исходного соединения



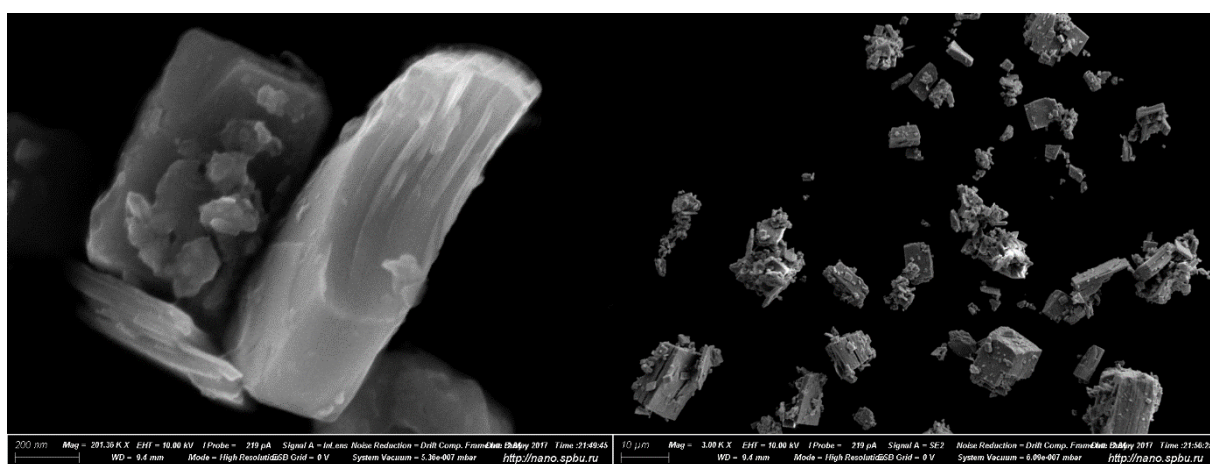
Образцы представляют собой агрегаты, состоящие из сросшихся пластинообразных частиц, покрытых бесформенными примесями.

2) Микрофотографии образца, обработанного водой в течение 1 недели



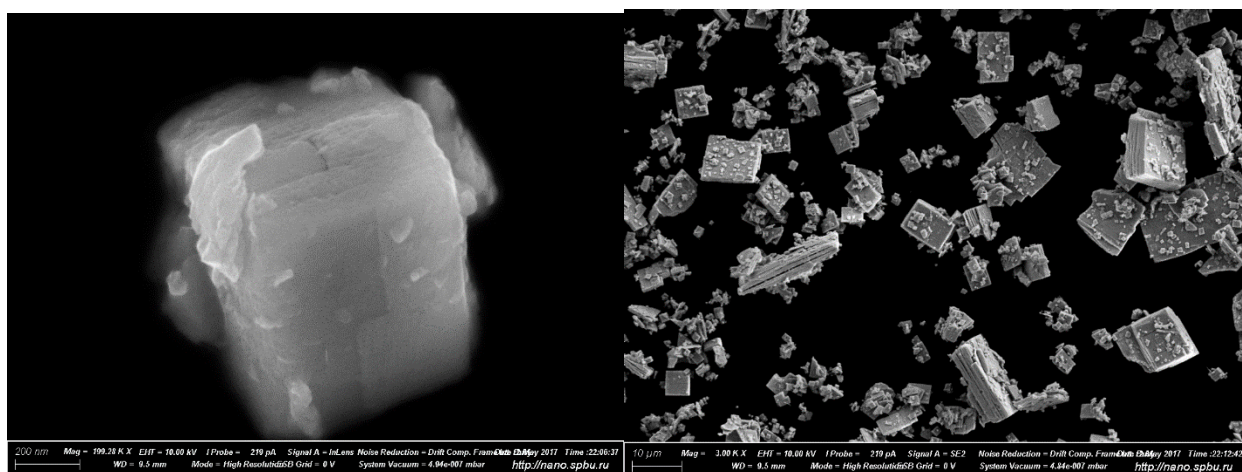
Образцы так же состоят из пластинообразных агрегатов, В объеме агрегата наблюдаются “микротрещины”, что является показателем начала процесса расслоения.

3) Микрофотографии образца, обработанного раствором 0,1М азотной кислоты в течение 1 недели



Также как и для гидратированного образца наблюдается расщепление

- 4) Микрофотографии образца, обработанного раствором 1М азотной кислоты в течение 1 недели



Большая часть агрегатов подверглась расслаиванию.

3.2.4. Термическое разложение протонированной формы $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$

Для того чтобы подробнее исследовать процессы дегидратации полученной в 1 М кислоте фазы, она была нагрета и выдерживалась при определенных температурах в семь этапов, которые были выбраны в соответствии с этапами массопотери и изменением структуры, наблюдающемся на терморентгенограммах при 50, 90, 150, 450, 780 и 900°C.

Результаты терморентгена (Рисунок 42) показывают, что структура начинает меняться уже при нагреве до 60°C, образуя при 180°C стабильную фазу, сохраняющуюся вплоть до 780°C, где наблюдается резкое появление новой хорошо закристаллизованной фазы.

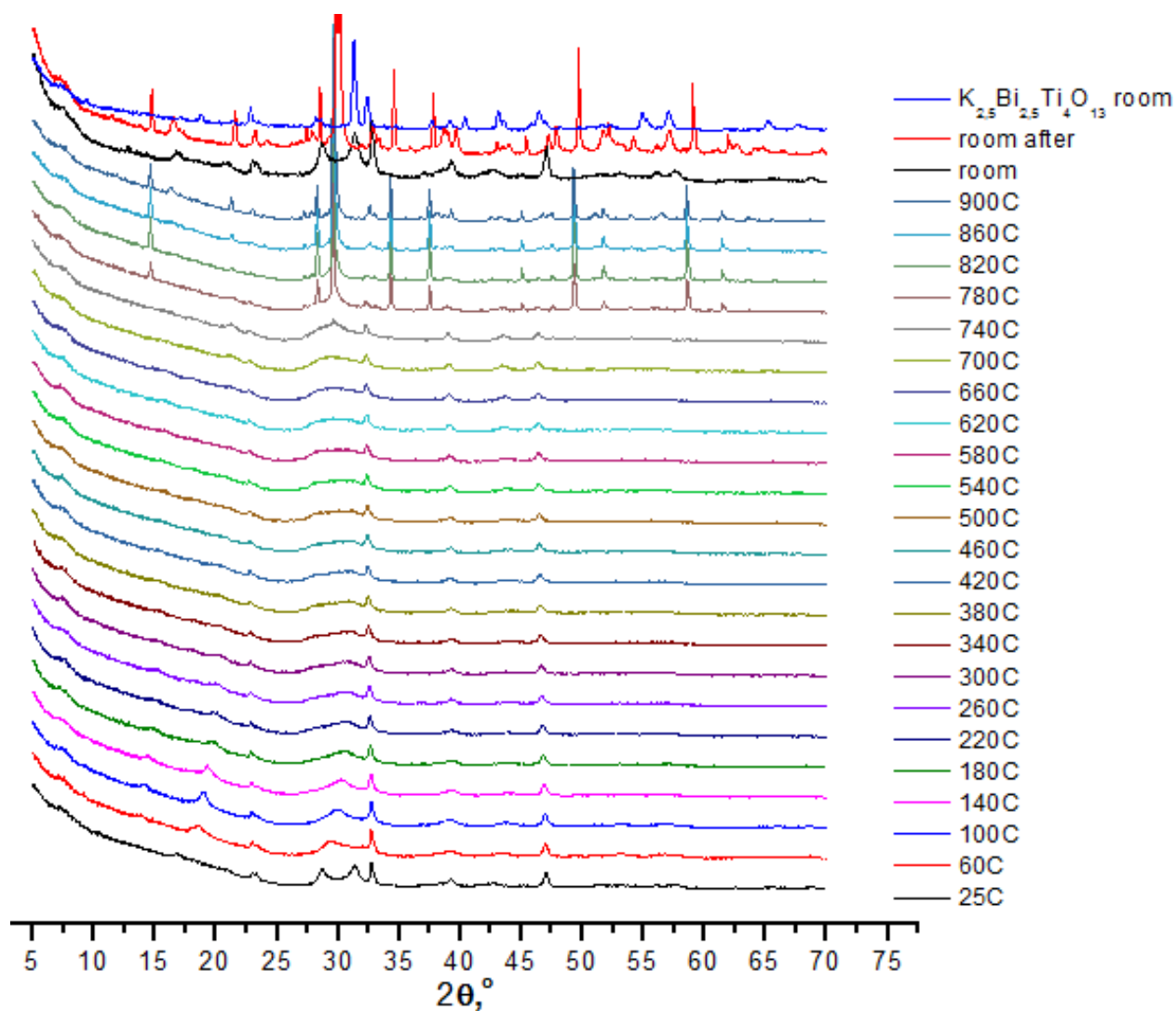


Рисунок 42 Терморентген протонированного производного, полученного в 1М азотной кислоте

Так как за счет конструкции прибора качество дифрактограмм терморентгена не позволяют в полной мере охарактеризовать промежуточные фазы, получающиеся в результате нагрева протонированной формы, была предпринята серия экспериментов, в ходе которой протонированную форму нагревали и выдерживали при определенных температурах. После каждого такого прокаливании снимались дифрактограммы и ИК-спектры.

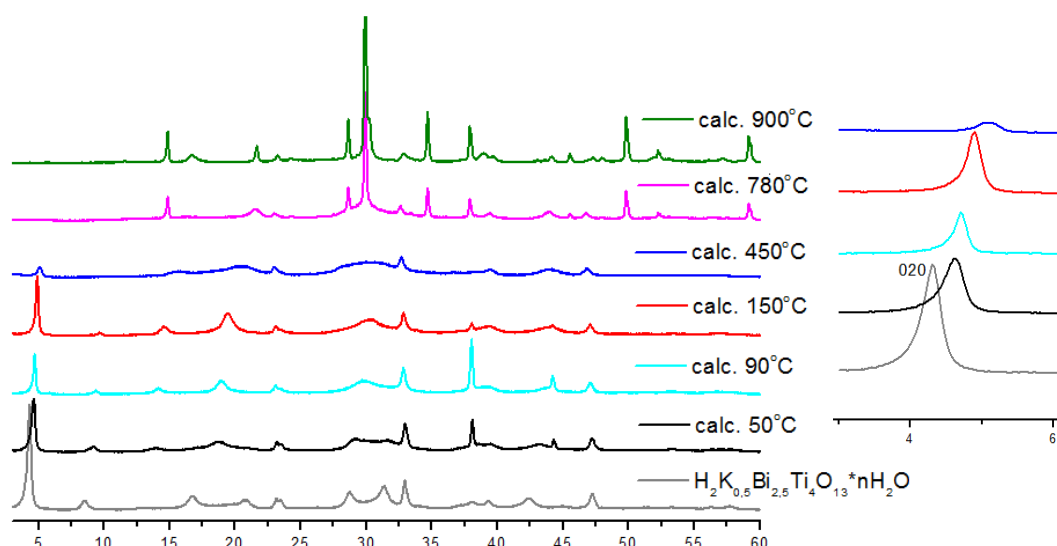


Рисунок 43 Дифрактограммы прокаленной при различных температурах протонированной фазы

По результатам рентгенофазового анализа (Рисунок 43) видно, что при прокаливании протонированной фазы до 50°C рефлексы, отраженные от плоскости (020) протонированного производного смещаются в сторону больших углов, что является свидетельством уменьшения параметров элементарной ячейки и сближением перовскитоподобных блоков в структуре. Это может быть следствием удаления воды из межслоевого пространства. Также это подтверждается уменьшением ширин и интенсивностей пиков валентных колебаний ОН-групп и деформационных колебаний H_2O на ИК-спектрах (Рисунок 44).

Интересно, что при следующем прокаливании до 90 °C сдвиг не происходит, но он продолжается при дальнейшем нагреве до 150°C. Это подтверждает вывод, сделанный по данным ТГ о том, что гидратированная протонированная фаза дегидратируется в две стадии, причем исходная гидратированная фаза неустойчива и подвергается быстрой дегидратации уже при небольшом нагреве. Протонированная безводная фаза $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ постепенно разлагается выше 220°C, существуя вплоть до 780°C.

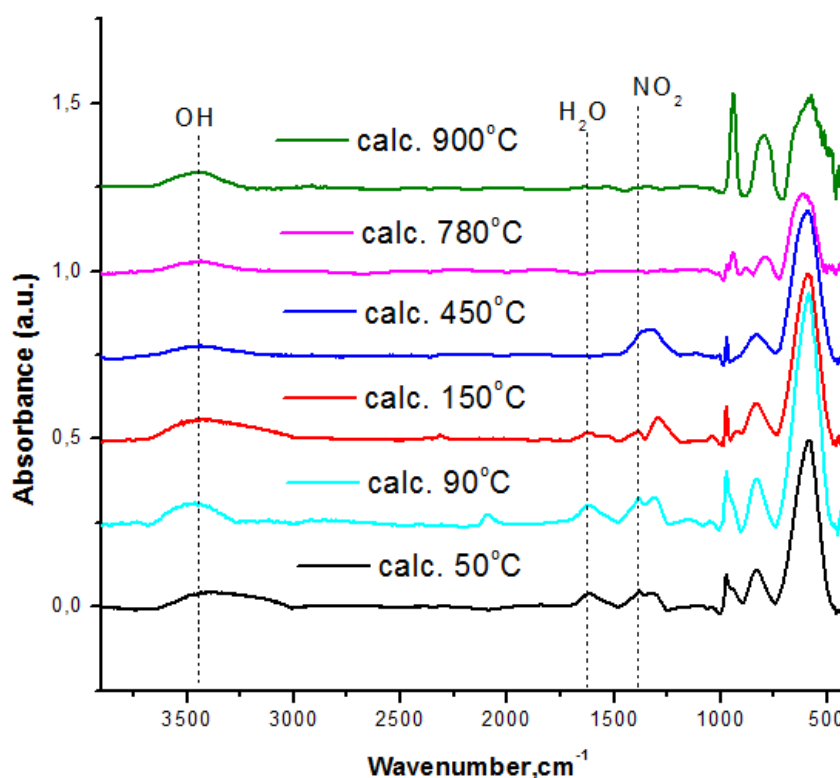


Рисунок 44 ИК-спектры прокаленной при различных температурах протонированной фазы

При нагреве до 780°C и выше наблюдается исчезновение колебаний нитрогрупп, этот процесс сопровождается дополнительной массопотерей и изменением структуры образца, что возможно является результатом конденсации слоистой двухмерной структуры в трехмерную.

Данные синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов (Рисунок 45) подтверждают двухстадийный процесс дегидратации, первый этап выделения воды достигает максимума при 67°C и продолжается до 100°C, далее при нагрева выше температуры 350°C происходит второй этап выделения воды, который достигает максимума при 179°C и заканчивается при нагрева до 250°C. Выделение оксидов азота происходит при нагреве до 250°C, а выделение углекислого газа происходит в два этапа при нагреве до 250 и затем до 380°C, что подтверждается исчезновением колебаний NO₂ и CO₂ на ИК-спектре нагретого до 450°C образца.

При последующем нагреве до 720°C наблюдается выделение кислорода, однако по данным терморентгена при этой температуре не наблюдается значительных структурных изменений, можно предположить, что при данной температуре

происходит образование анион-дефицитной структуры, которая при дальнейшем нагреве до 780°C конденсируется с образованием трехмерной структуры.

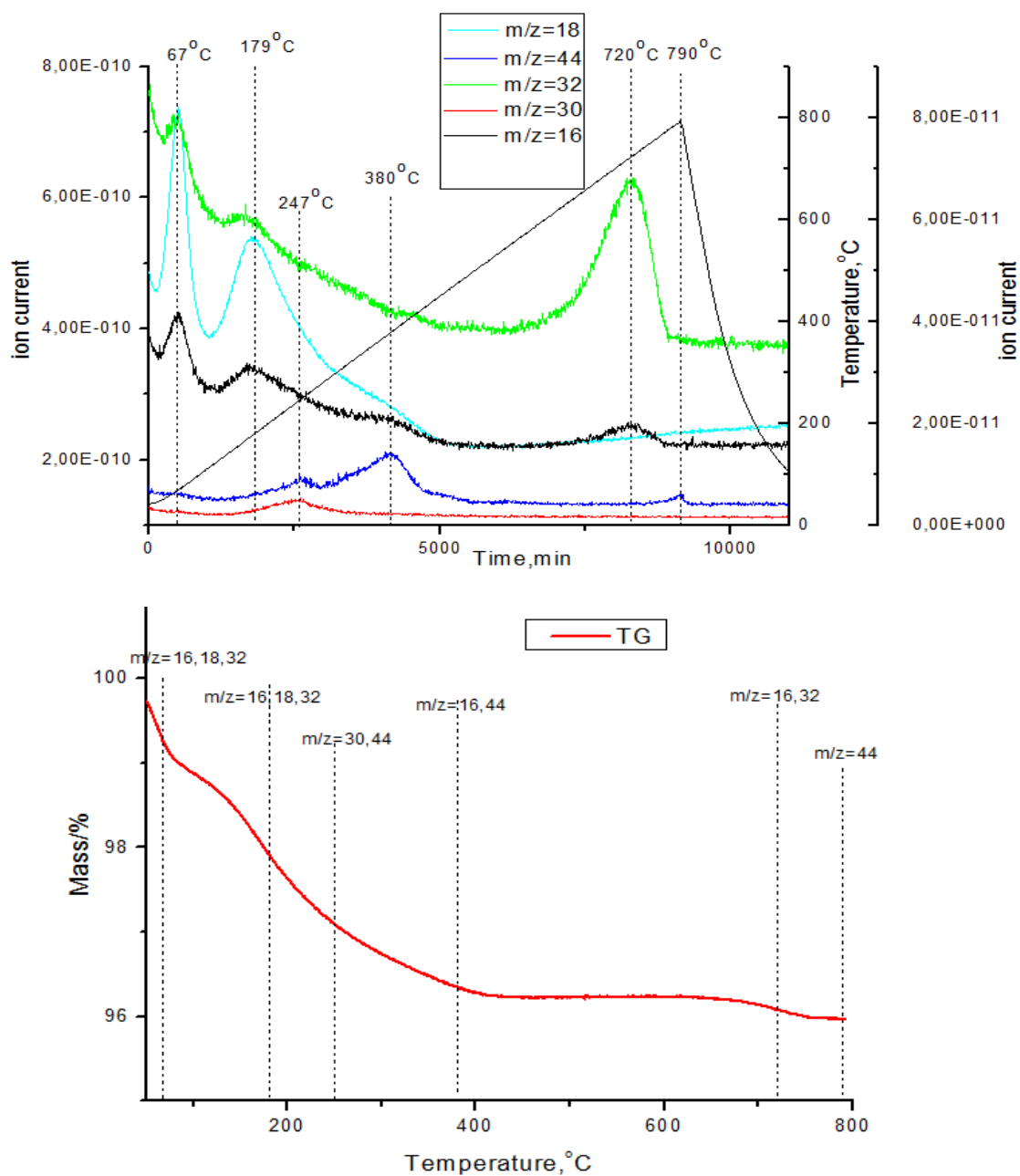


Рисунок 45 Данные синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов

3.3. Четырехслойная фаза Диона-Якобсона $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

3.3.1. Синтез

Синтез $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ осуществлялся керамическим методом. Методика синтеза была разработана варьированием температурных условий и соотношений реагентов.

Таблица 15 Условия синтеза $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

Состав шихты	Условия синтеза
Cs_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , согласно стехиометрии $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 30% избыток Cs	1 прокаливание - 900°C 12 часов
	1 прокаливание - 900°C 24 часа
Cs_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , согласно стехиометрии $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, 100% избыток Cs	1 прокаливание - 750°C 8 часов
	2 прокаливание - 750°C 8 часов
	1 прокаливание - 750°C 8 часов 2 прокаливание - 750°C 8 часов 3 прокаливание - 900°C 12 часов
Cs_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , согласно стехиометрии $\text{Cs}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	1 прокаливание - 750°C 8 часов
	2 прокаливание - 750°C 8 часов
Cs_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 , согласно стехиометрии $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, 20% избыток Cs	1 прокаливание - 900°C 12 часов
	2 прокаливание - 1000°C 12 часов

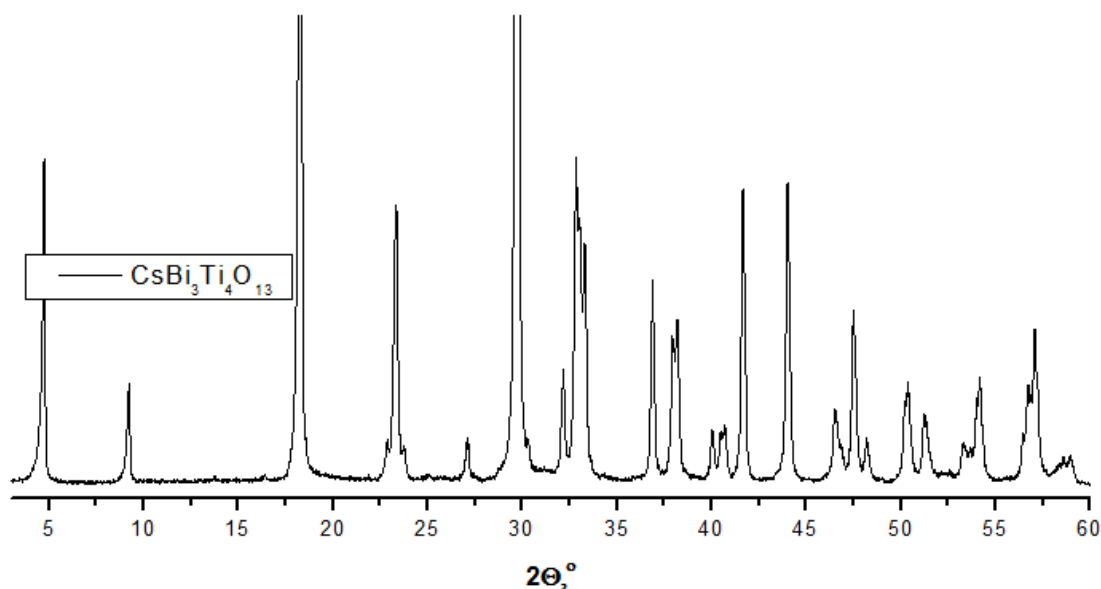


Рисунок 46 Дифрактограмма $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

3.3.2. Ионный обмен в растворах кислот и интеркаляция воды в водной среде

Фаза $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ не описана в периодической литературе и единственное упоминание о ней найдено в базе порошковой рентгеновской дифракции. Предполагая, что данная фаза относится к группе фаз Диона-Якобсона и зная, что для других представителей данной группы соединений характерны реакции интеркаляции воды и ионного обмена на протоны в растворах кислот и катионы меньшего размера в расплавах нитратов были проведены серии опытов в целях получения гидратированных, протонированных и замещенных производных.

Для того, чтобы получить гидратированную и протонированные фазы так же, как и в случае калиевой фазы Раддлсдена-Поппера, исходное соединение выдерживалось в виде суспензий, состоящих из воды и растворов кислот. При этом варьировалось время реакции, температура и концентрация кислот.

Таблица 16 Условия обработки кислотой CsBi₃Ti₄O₁₃

Масса вещества	Концентрация кислоты	Объем кислоты
Вода, 20°C		
1 г		20 мл
Азотная кислота, 20°C		
1 г	0,1М	20 мл
1 г	1М	10 мл
1 г	3М	10 мл
1г	6М	10 мл
1г	12М	10 мл
Азотная кислота, 60°C		
1г	0,1М	20 мл
1г	1М	20 мл
1г	3М	20 мл
1г	6М	20 мл
Соляная кислота, 20°C		
0,5 г	0,1М	10 мл
0,5 г	1М	5 мл
0,5 г	3М	5 мл
0,5 г	6М	5 мл
0,5 г	12М	5 мл

Результаты рентгенофазового анализа (Рисунок 47) не показали образования новой фазы при комнатной температуре в течение 2 недель, что говорит о том, что образец оказался устойчивым к действию кислот всех концентраций и не способен интеркалировать молекулы воды в межслоевое пространство.

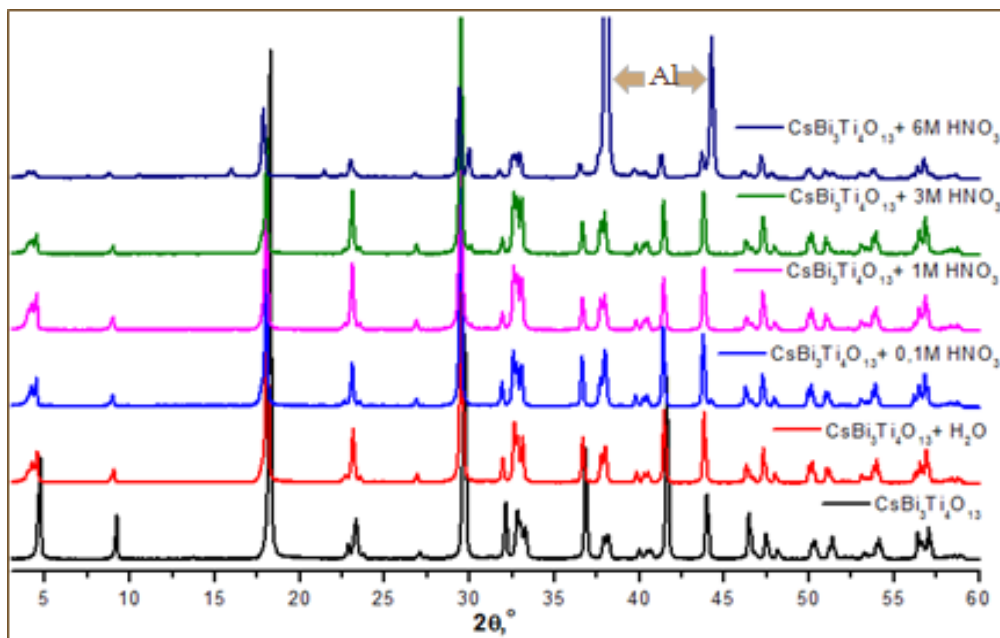


Рисунок 47 Дифрактограммы исходного образца и образцов, обработанных водой и растворами азотной кислоты при комнатной температуре

При повышенной температуре (60°C) удалось зафиксировать образование новой фазы при обработке кислотой 3М концентрации в течение 24 часов. (Рисунок 48)

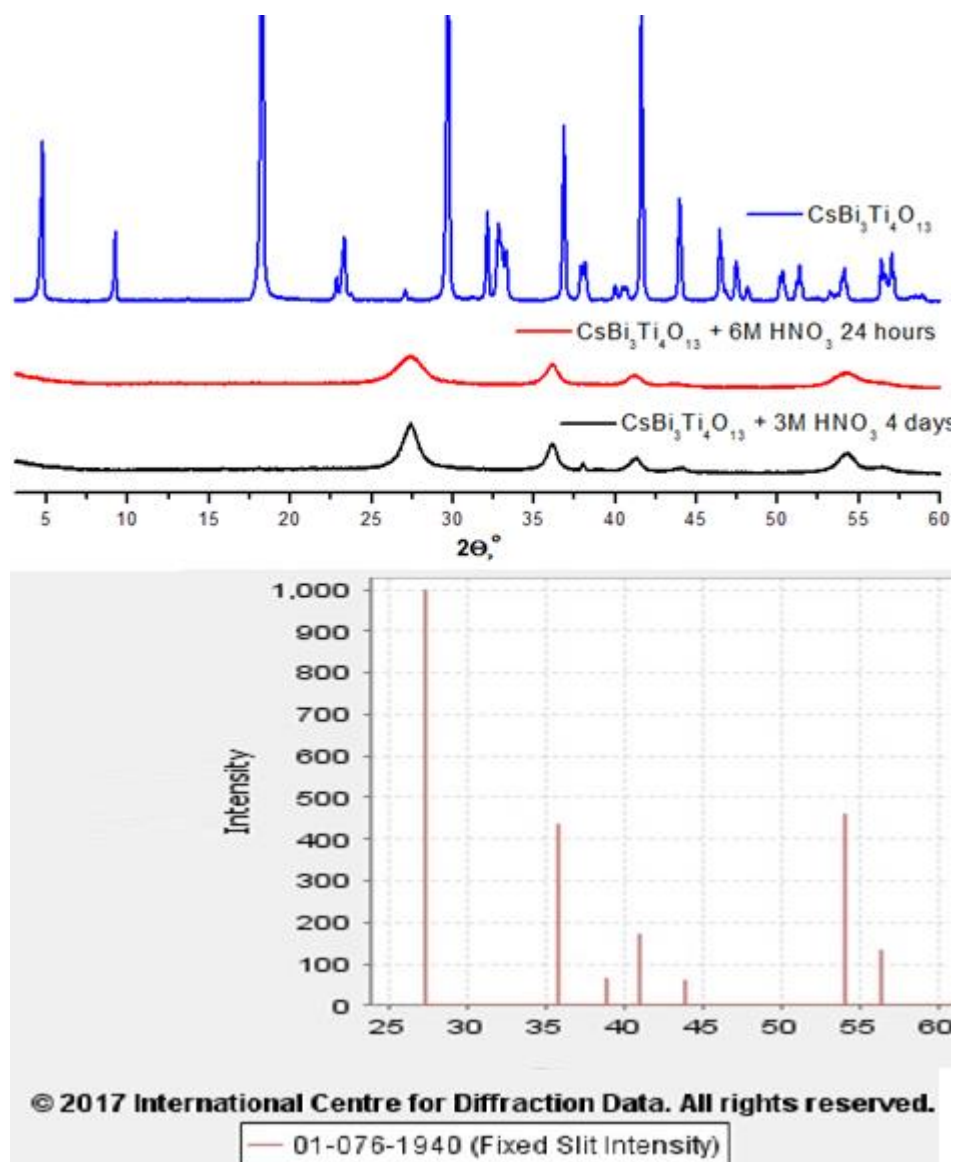


Рисунок 48 Дифрактограммы исходного образца и образцов, обработанных растворами азотной кислоты при 60°C в сравнении с карточкой TiO_2 (рутил) из базы данных ICDD

При дальнейшей обработке в течение 4 дней удалось получить новую фазу в чистом виде. Образование той же фазы в чистом виде было установлено при обработке исходного соединения 6М раствором азотной кислоты в течение 24ч.

Как и в случае титаната висмута данная фаза была идентифицирована как диоксид титана, что говорит о том, что происходит как ионный обмен межслоевых катионов цезия на протоны, так и одновременное выщелачивание катионов висмута из структуры перовскита.

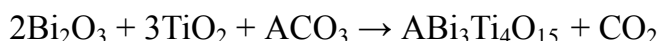
Обработка $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ растворами соляной кислоты так же, как и в случае $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ не приводит к образованию новых фаз при использовании низких

концентраций (0,1М; 1М; 3М); при использовании более концентрированных кислот наблюдается постепенное растворение исходной фазы и образование BiOCl .

3.4. Четырехслойные фазы Ауривиллиуса $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ba, Sr, Ca)

3.4.1. Синтез

Фазы $\text{ABi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (A = Ba, Sr, Ca) были получены керамическим методом. Методика синтеза была разработана самостоятельно с учетом других известных методик, описанных в литературе. В качестве исходных реагентов использовались простые оксиды Bi_2O_3 и TiO_2 и карбонаты щелочноземельных металлов BaCO_3 , SrCO_3 и CaCO_3 . Перед синтезом все реагенты прокаливались для удаления влаги и подвергались измельчению в агатовой ступке с использованием изопропилового спирта в качестве диспергирующей среды. Было обнаружено, что использование изопропилового спирта позволяет сократить время перетирания и улучшает смешение реагентов. Количества реагентов брались в соответствии с реакцией:



Исходную шихту прессовали перед прокаливанием для лучшего контакта реагентов, синтез вели в две стадии. Первое прокаливание, необходимое для спекания шихты осуществлялось при 800°C в течение 12 часов, второе при 1000°C . При этом для предотвращения вытекания и испарения висмута использовалась низкая скорость нагрева — $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Также для компенсации потери оксида висмута в результате испарения, он брался в 5% избытке. Было обнаружено, что образцы, полученные в больших количествах, отличаются от образцов, полученных в малых количествах по цвету, а именно в отличие от вторых имеют желтый оттенок, при этом рентгенофазовый анализ не показал наличия посторонних примесей. Был сделан вывод, что желтый оттенок придает оставшийся неиспарившийся и невпитавшийся в тигель оксид висмута, поэтому была введена дополнительная стадия прокаливания полученных образцов при 850°C в течение 48 часов.

Фазовый состав всех полученных образцов контролировался методом рентгенофазового анализа. Сравнение полученных образцов с карточками из базы данных ICDD показало, что все фазы были получены в чистом виде.

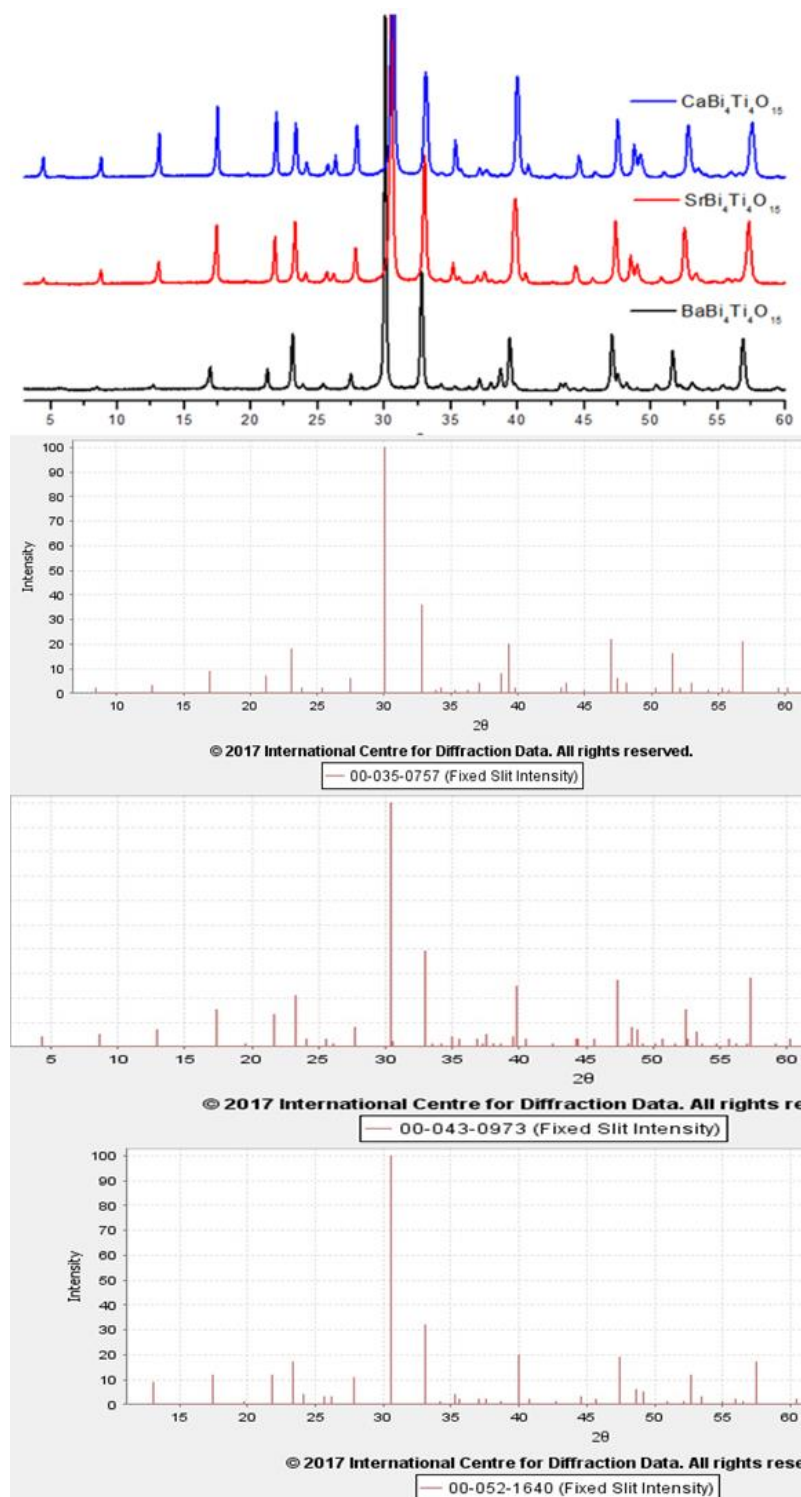


Рисунок 49 Дифрактограммы полученных фаз $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) и соответствующие им данных из базы ICDD

3.4.2. Исследование возможности получения протонированных форм

Для того, чтобы исследовать возможность выщелачивания слоя флюорита $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, из межслоевого пространства четырехслойных фаз, относящихся к группе

Ауривиллиуса, $\text{ABi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), исходное соединение, полученное керамическим методом, обрабатывалось растворами соляной кислоты двух концентраций (0,1М и 1М) при комнатной и повышенной (60°C) температурах. Образование новых фаз фиксировалось с помощью метода рентгенофазового анализа.

При обработке всех трех соединений 0,1М раствором соляной кислоты при комнатной температуре не обнаружено образование новых фаз.

Обработка более концентрированной кислотой (1М) при комнатной температуре приводит к расщеплению рефлексов 004 , 006 , 008 и 0010 , отвечающих за ширину межслоевого пространства, у двух образцов ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), что может свидетельствовать о возможном получении гидратированных фаз.

Частичное протонирование данных образцов подтверждается результатами термогравиметрического анализа (Рисунок 50). Сравнивая кривые массопотери для всех трех образцов видно, что только два из них, имеющие расщепление рефлексов на дифрактограммах, имеют характерный для протонированных фаз участок массопотери в диапазоне температур 450-600°C. Массопотеря в соединении $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ практически не наблюдается (соразмерима с фоном).

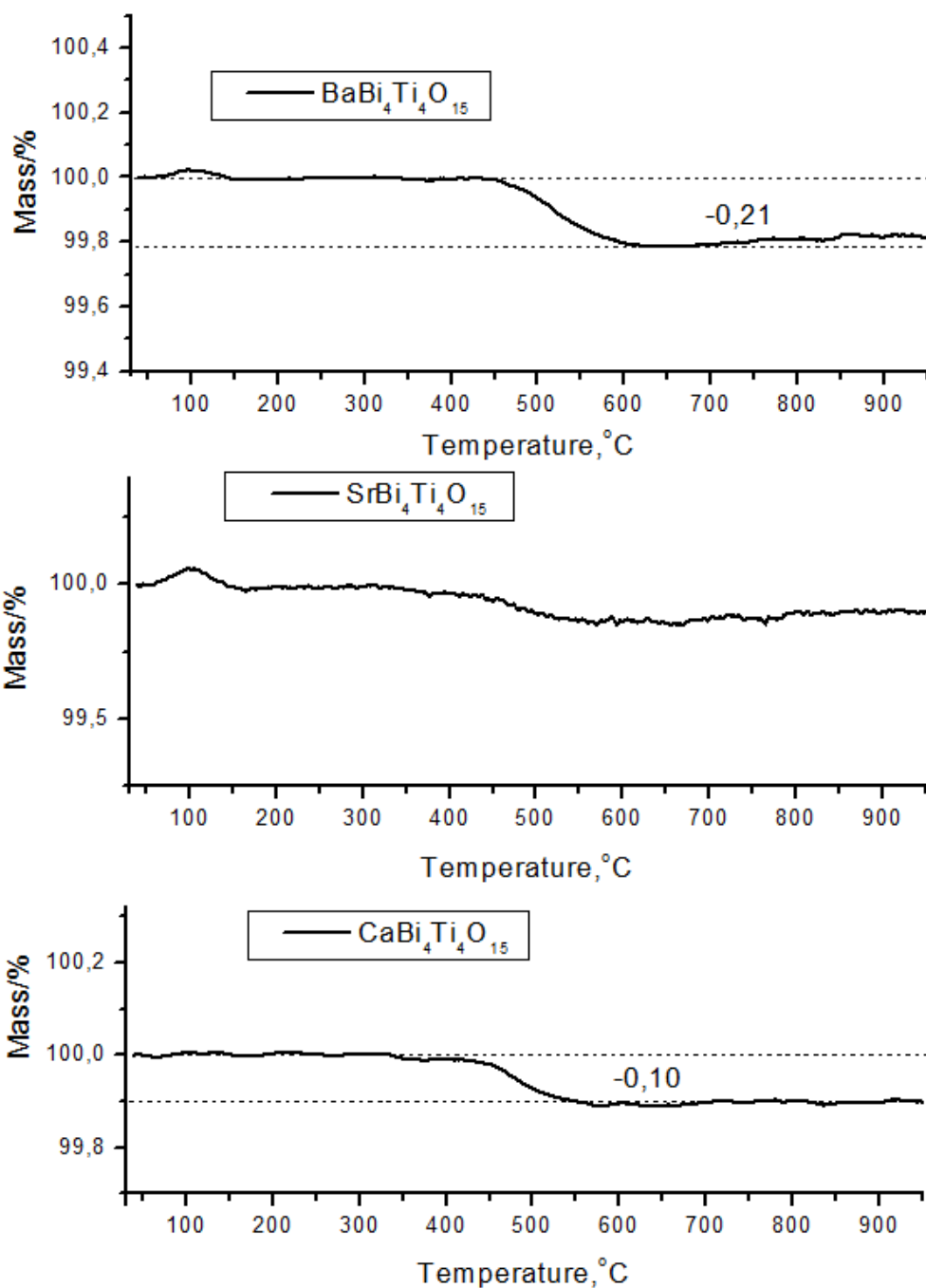


Рисунок 50 ТГ образцов, обработанных 1М раствором азотной кислоты

3.5. Физические свойства

3.5.1. Измерение ширины запрещенной зоны

Оптическую ширину запрещенной зоны полученных кристаллических веществ определяли на основании спектров диффузного отражения с использованием метода Кубелки-Мунка. Для этого строился график в координатах $(F \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, где F – функция Кубелки-Мунка:

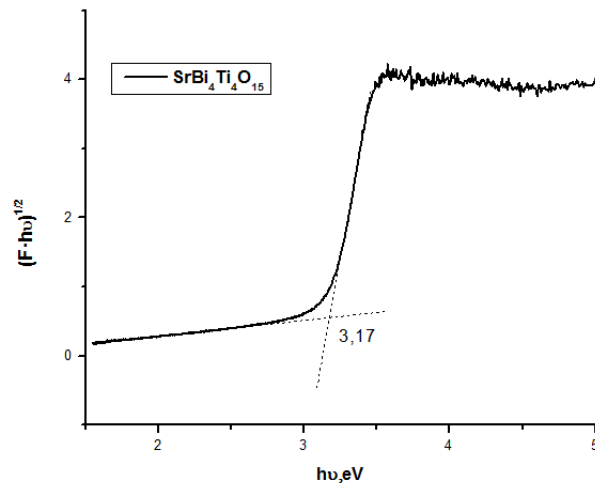
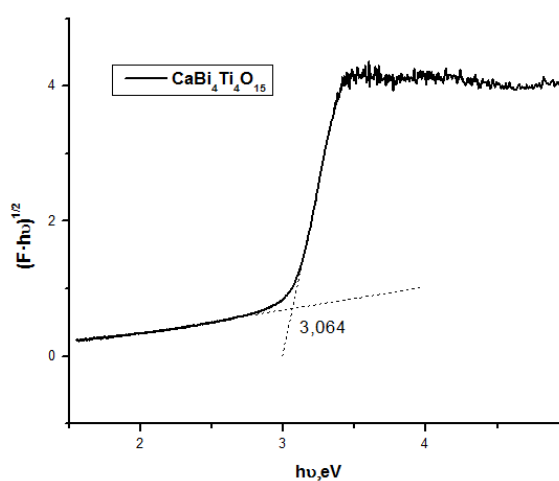
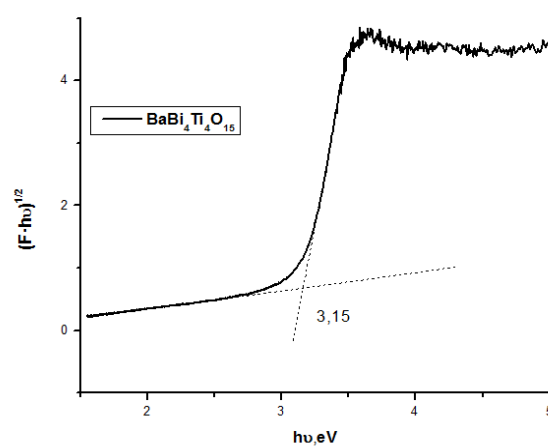
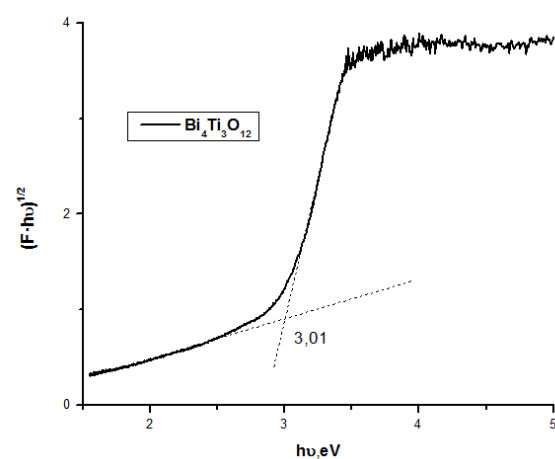
$$F(R) = (1-R)^2/2R = k/s$$

k – коэффициент поглощения

s – коэффициент рассеяния

R – отражение

Ширина запрещенной зоны определялась по пересечению линейных участков графика (Рисунок 51). Для сравнения также была измерена ширина запрещенной зоны оксида висмута(III).



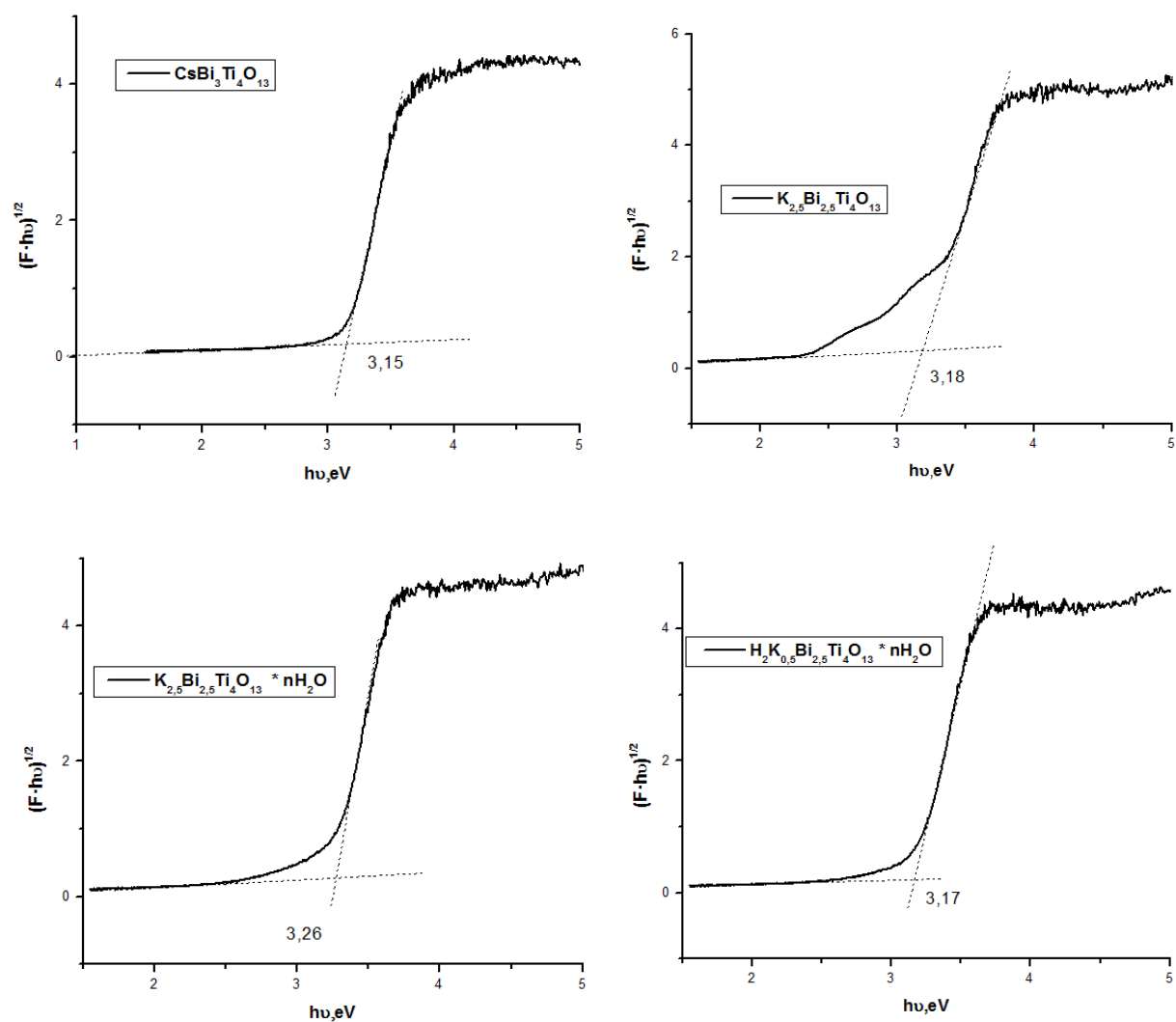


Рисунок 51 Графики $(F \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, используемые для определения ширины запрещенной зоны методом Кубелки-Мунка

Величины ширины запрещенной зоны данных соединений находятся в диапазонах от 3-3,3 эВ, что соответствует преимущественно ближнему УФ-диапазону (Таблица 17).

Таблица 17 Ширины запрещенной зоны исследованных образцов

Соединение	E_g , эВ
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3,01
$\text{BaBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	3,15
$\text{SrBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	3,17
$\text{CaBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	3,06
$\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	3,15

$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$	3,18
$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot nH_2O$	3,26
$H_2K_{0,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot nH_2O$	3,17
Bi_2O_3	2,74

3.5.2. Исследование фотокаталитической активности

В рамках работы была исследована фотокаталитическая активность фазы Раддлесдена-Поппера $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ (исходная, гидратированная и протонированная) и фаз Ауривиллиуса $Bi_4Ti_3O_{12}$, $CaBi_4Ti_4O_{15}$, $SrBi_4Ti_4O_{15}$ и $BaBi_4Ti_4O_{15}$. Так как из всех представленных образцов фотокаталитическая активность достаточно широко исследована только для фазы $Bi_4Ti_3O_{12}$, в то время как не было обнаружено источников, описывающих фотокаталитическую активность остальных образцов, серию пробных опытов было решено провести в рамках данной работы.

Существует мнение, что фазы Ауривиллиуса поглощают в видимом диапазоне, поэтому в большинстве работ, посвященных фотокаталитической активности $Bi_4Ti_3O_{12}$, используют видимый свет в качестве источника излучения. Однако измеренные ширины запрещенной зоны показали, что данные соединения преимущественно поглощают в ближнем УФ диапазоне, поэтому в данной работе было решено использовать данный вид излучения.

Все изученные образцы не проявили фотокаталитической активности в реакции выделения водорода из водно-спиртовой смеси. Всего было исследовано 6 образцов, также для сравнения был проведен опыт с использованием оксида висмута в качестве катализатора.

Таблица 18 Результаты исследования фотокаталитической активности в реакции выделения водорода из воды и водно-этанольной смеси

Катализатор	Реакционная смесь	Объем водорода, выделившегося за 1,5 часа, мкл
$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ (исходный, полученный керамическим методом)	1% раствор EtOH в H_2O	3,038

K _{2,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ * nH ₂ O (обработанный водой в течение 1 недели)	1% раствор EtOH в H ₂ O	0,946
	H ₂ O	1,195
H ₂ K _{0,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ * nH ₂ O (протонированная форма, полученная обработкой исходного соединения 1М раствором азотной кислоты в течение 1 недели)	1% раствор EtOH в H ₂ O	2,281
K _{2,5} Bi _{2,5} Ti ₄ O ₁₃ * nH ₂ O с поверхностным металлическим Bi (гидратированный в течение 1 недели образец, обработанный УФ-излучением в 10% растворе этилового спирта в течение 24 часов)	1% раствор EtOH в H ₂ O	9,462
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (полученный керамическим методом)	1% раствор EtOH в H ₂ O	6,637
Bi ₂ O ₃	1% раствор EtOH в H ₂ O	4,329

Было обнаружено, что в процессе фотокаталитической реакции происходит изменение цвета катализатора с бледно-желтого до черного. Такое же почернение описывали авторы исследования [100], где было доказано, что почернение происходит по причине восстановления висмута(III) до металлического. Протекание данного конкурирующего процесса может быть причиной низкой фотокаталитической активности данных соединений. Для того, чтобы это проверить, был проведен опыт по фотокаталитическому выделению водорода с использованием катализатора, предварительно облученного УФ излучением в водно-спиртовой среде в течение 24ч. Как и ожидалось, это позволило повысить выход водорода, однако он все еще остается достаточно низким по сравнению с другими доступными катализаторами.

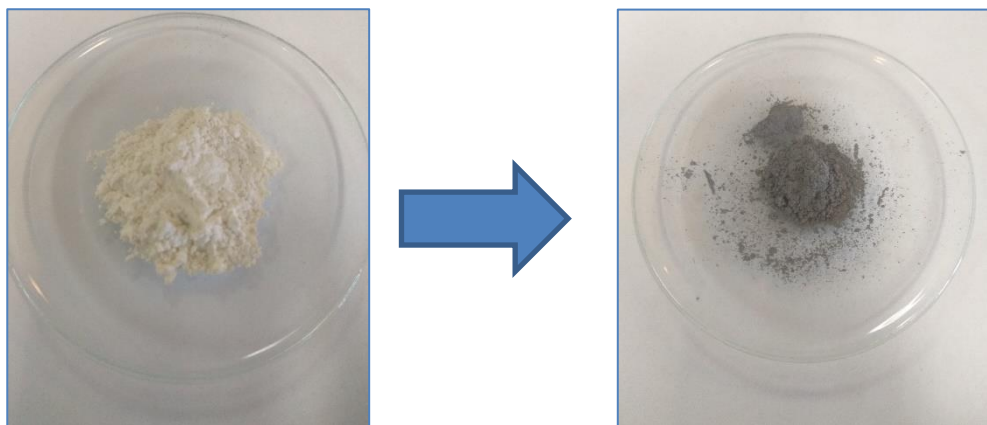


Рисунок 52 Фото образца до и после фотокаталитической реакции

Сравнение концентраций, полученных при облучении раствора метилового оранжевого в присутствии фазы Раддлесдена-Поппера $K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$ и отсутствии катализатора позволяет сделать вывод о том, что данная фаза также не проявляет фотокаталитической активности в реакциях разложения.

Также была исследована активность фаз Ауривилиуса в реакции фоторазложения метилового оранжевого, результаты представлены в таблице:

Соединение	Исходная концентрация, мг/л	Концентрация через 24 часа, мг/л
$Bi_4Ti_3O_{12}$	9,68	0,194
$CaBi_4Ti_4O_{15}$	9,87	3,17
$SrBi_4Ti_4O_{15}$	Не активен	
$BaBi_4Ti_4O_{15}$	9,81	7,90

4. Обсуждение результатов

В ходе работы были синтезированы и исследованы следующие соединения: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (фазы Ауривиллиуса), $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ (фаза Раддлесдена-Поппера) и $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ (фаза Диона-Якобсона). Была исследована возможность получения протонированных производных данных фаз методами мягкой химии, а именно ионным обменом катионов щелочных металлов межслоевого пространства фаз Раддлесдена-Поппера и Диона-Якобсона в растворах кислот и выщелачиванием слоя $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ из межслоевого пространства фаз Ауривиллиуса.

Фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была получена двумя способами: традиционным керамическим методом и синтезом из растворов расплавов с варьированием соотношения флюса к реагентам и температурных условий. Использование синтеза из растворов расплавов позволило понизить температуру реакции и уменьшать длительность процесса. Исследование морфологии полученных образцов показало, что использование синтеза из растворов расплавов приводит к образованию более равномерных по размеру и форме частиц. При этом, для получения ровных частиц маленьких размеров оптимально использовать большее соотношение флюса к веществу и наиболее низкие температуры.

Исследование возможности выщелачивания слоя флюорита из данной фазы, полученной керамическим методом показало, что она устойчива по отношению к обработке растворами азотной кислоты при комнатной температуре. При использовании концентрированных концентраций соляной кислоты происходит растворение исходной фазы и образование BiOCl . Использование более жестких условий (повышение температуры) приводит к полному разложению перовскитных блоков.

Исследование возможности интеркалирования молекул воды в межслоевое пространство фазы Раддлесдена-Поппера $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ показало, что атмосфере влажного воздуха происходит образование гидратированной фазы, в то время, как выдерживание образца в воде приводит к частичному замещению межслоевых катионов калия на протоны. Это подтверждается данными EDX, термогравиметрии и ИСП, из расчетов которых следует, что в водной среде замещается от 34 (для ИСП) до

40% катионов калия. Более высокая степень замещения для EDX является следствием того, что данный метод исследует состав приповерхностного слоя. На дифрактограммах наблюдается смещение рефлексов от плоскостей 002 и 004 в сторону меньших углов. Как правило, это является признаком увеличения межслоевого расстояния, что обычно происходит при интеркалировании воды или других молекул. Расчеты параметров решетки исходного и гидратированного образца действительно показали увеличение параметра c с $37,7$ до $41,5\text{\AA}$, параметры a и b при этом практически не изменились.

Протонированные производные данной фазы были получены путем обработки исходного соединения $0,1\text{M}$ и 1M растворами азотной кислоты при комнатной температуре в результате замещения межслоевых катионов калия протонами. Сравнительный анализ ТГ и РФА данных образцов показал, что при использовании $0,1\text{M}$ кислоты получается примесная фаза, которая также способна разлагаться при нагреве и растворяется в более концентрированной кислоте. Поэтому, не смотря на большую степень растворения исходной фазы в 1M кислоте, ее использование для получения протонированной фазы в чистом виде является предпочтительным. Расчеты степени замещения по данным термогравиметрии и EDX хорошо согласуются между собой и показывают степень замещения ~ 100 для обоих образцов. Однако данные ИСП противоречат этим результатам:

Таблица 19 Степени замещения, рассчитанные из данных ТГ, ИСП и ЭДС

Образец	В водном растворе	В $0,1\text{M}$ растворе HNO_3	В 1M растворе HNO_3
TG	38%	103%	92%
EDX	40%	100%	104%
ICP	34%	80%	27%

Исследование термического разложения протонированной формы $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ показало, что она идет поэтапно. Первые два этапа в диапазоне температур соответствуют дегидратации, что видно из уменьшения пиков колебаний ОН-группы ИК-спектров и смещению рефлексов на дифрактограммах в сторону больших углов,

что является свидетельством уменьшения межслоевого пространства, это также подтверждается выделением воды на масс-спектрах. При дальнейшем нагреве происходит постепенное разложение протонированной формы, пока она не перейдет в анион-дефицитную структуру (так как происходит выделение кислорода), которая претерпевает быстрый фазовый переход, образуя неслоистую трехмерную структуру.

В результате исследования возможности ионного обмена катионов цезия в фазе $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ на протоны растворах кислот выяснилось, что данная фаза, как и фаза $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, устойчива к воздействию азотной кислоты при комнатной температуре, разлагается до диоксида титана при повышенной температуре и растворяется в концентрированных растворах соляной кислоты с образованием оксихлорида висмута и диоксида титана.

Так как данное соединение не упоминается в периодической литературе, и точная структура и количественный состав еще не были исследованы и, принимая во внимание ее схожесть по химическим свойствам с фазой Ауривиллиуса, можно предположить, что данная фаза также относится к группе фаз Ауривиллиуса. Для более точной идентификации необходимо провести уточнение структуры.

Исследование возможности выщелачивания слоя флюорита растворами соляной кислоты из четырехслойных фаз Ауривиллиуса $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ показало, что в случае двух из них ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) наблюдается образование новой фазы. Образование данной фазы подтверждается наличием участков массопотери у данных образцов и результатами РФА. Однако также протекает конкурирующий процесс полного растворения, так что протонированную фазу не удалось получить однофазной.

Также дополнительно были проведены две серии пробных опытов по ионному обмену фазы Раддлсдена-Поппера и фазы Диона-Якобсона в расплавах нитратов. Для этого исходное соединение и нитраты соответствующих элементов (Li и Na) смешивались в мольном соотношении 1:20 (для фазы Раддлсдена-Поппера) и 1:10 (для фазы Диона-Якобсона), предварительно перемешивались и выдерживались при температуре 350 °C. После охлаждения на воздухе полученная смесь промывалась дистиллированной водой и сушилась в эксикаторе. Образование новых фаз фиксировалось с помощью метода рентгенофазового анализа.

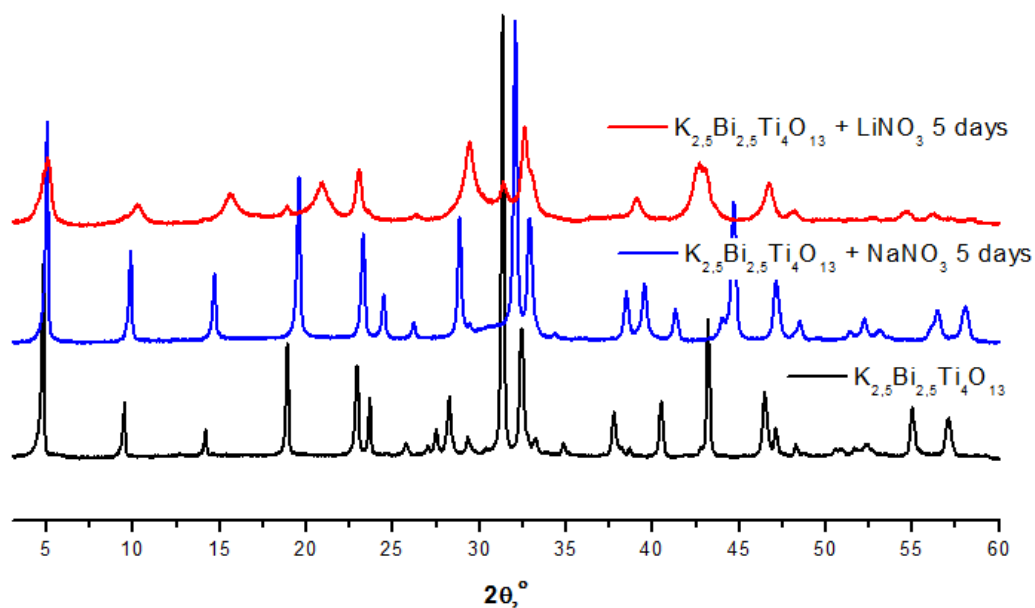


Рисунок 53 Дифрактограммы исходного $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ и образцов, полученных ионным обменом в расплавах нитратов

По результатам рентгенофазового анализа (Рисунок 53) видно, что при выдерживании $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ в расплаве нитрата натрия и лития в течение 5 дней происходит образование двух новых фаз в чистом виде, при чем фаза, полученная в расплаве нитрата натрия, является структурным аналогом исходной фазы. Расчет структурных параметров показал, что она также кристаллизуется в тетрагональной сингонии, но имеет уменьшенные по сравнению с исходной фазой параметры за счет уменьшения радиуса щелочного металла в межслоевом пространстве. Для более точного описания и идентификации полученной фазы необходимо провести дополнительные исследования.

В случае фазы $CsBi_3Ti_4O_{13}$ не удалось провести ионный обмен даже при обработке в течение 20 дней, что еще раз подтверждает возможность того, что данная фаза принадлежит к группе фаз Ауривиллиуса.

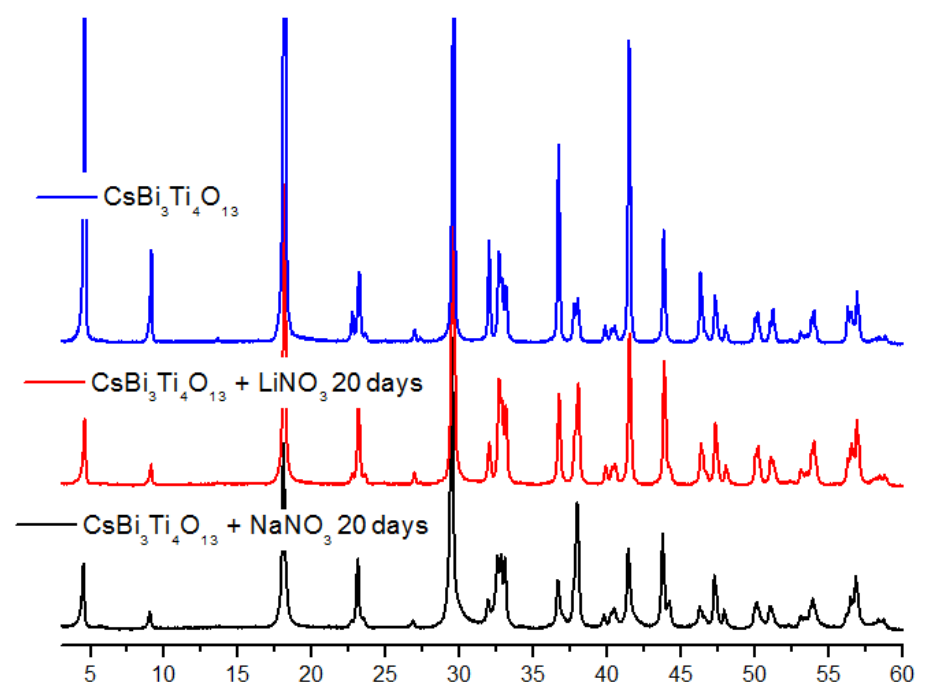


Рисунок 54 Дифрактограммы исходного образца и образцов, выдержанных в расплаве нитратов в течение 20 дней

Таблица 20 Полученные производные

Соединение	Фаза	Интеркаляция воды	Протонирование	Ионный обмен в расплавах
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ауривиллиуса	Нет данных	Полное выщелачивание до TiO_2	Нет данных
$\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	Раддлесдена-Поппера	Идет	Полное замещение получена фаза $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	Замещение на Li и Na
$\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$	Диона-Якобсона (возможно)	Не идет	Полное выщелачивание до TiO_2	Не идет
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Ауривиллиуса	Нет данных	Частичное замещение	Нет данных
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Ауривиллиуса	Нет данных	Не идет	Нет данных
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Ауривиллиуса	Нет данных	Частичное	Нет данных

			замещение	
--	--	--	-----------	--

Структурные параметры всех полученных образцов, были рассчитаны с использованием программы TOPAS.

Все рассчитанные параметры и параметры известные из базы данных и литературных источников представлены в таблицах:

Таблица 21 Литературные структурные параметры

Соединение	Сингония	Группа симметрии	a	b	c	α	β	γ	источник
$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$	орторомбическая	Bb21m	5.5227	5.5382	37.7395	90	90	90	[73]
$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$	орторомбическая	Pb21m	5.5066	5.5261	20.758	90	90	90	[73]
$CsBi_3Ti_4O_{13}$	орторомбическая	P21am	5.4190	5.4574	19.6180	90	90	90	00-055-0784
$Bi_4Ti_3O_{12}$	орторомбическая	Fmmm	5.41	5.448	32.84	90	90	90	01-073-2181
$BaBi_4Ti_4O_{15}$	тетрагональная	I4/mmm	3.8624	3.8624	41.8510	90	90	90	00-035-0757
$SrBi_4Ti_4O_{15}$	орторомбическая	Bb21m	5.428	5.438	40.94	90	90	90	00-043-0973
$CaBi_4Ti_4O_{15}$	орторомбическая	Bb21m	5.417	5.417	40.66	90	90	90	00-052-1640

Таблица 22 Рассчитанные структурные параметры

Соединение	Сингония	Группа	a	b	c	α	β	γ
------------	----------	--------	-----	-----	-----	----------	---------	----------

		симметрии *						
$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$	тетрагональная	P421c	3,91	3,91	37,71	90	90	90
$K_{2,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$	тетрагональная	P4ccc	3,89	3,89	41,49	90	90	90
$H_2K_{0,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13} \cdot 0,5H_2O$	ромбическая	Ccca	41,04	5,74	3,31	90	90	90
$H_2K_{0,5}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$	моноклинная	C2	37,69	1,77	1,95	90	87	90
$Li_xK_{2,5-x}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$	моноклинная	P21	17,62	2,06	4,24	90	91	90
$Na_xK_{2,5-x}Bi_{2,5}Ti_4O_{13}$	тетрагональная	P4nc	3,86	3,86	36,58	90	90	90
$CsBi_3Ti_4O_{13}$	моноклинная	P2	3,84	19,61	3,85	90	89	90
$Bi_4Ti_3O_{12}$	ромбическая	F222	32,82	5,45	5,41	90	90	90
$BaBi_4Ti_4O_{15}$	тетрагональная	I4	3,86	3,86	41,86	90	90	90
$SrBi_4Ti_4O_{15}$	тетрагональная	I4	3,84	3,84	40,92	90	90	90
$CaBi_4Ti_4O_{15}$	тетрагональная	P42/nm	3,83	3,83	40,67	90	90	90

* Предположительно, исходя из результатов индексирования

В ходе проведения опытов по фотокаталитической активности было обнаружено, что висмутсодержащие соединения способны восстанавливаться под действием ультрафиолетового излучения, в связи с чем они не обладают высокой фотокаталитической активностью в данном диапазоне излучения. Было решено сделать дополнительную серию опытов по восстановлению висмута на поверхности керамических образцов в различных средах. Все опыты проводились в течение 24 часов, в качестве сред использовалась дистиллированная вода, 10% раствор этанола, раствор глюкозы (16,5г на 100мл воды) и инертная среда аргона. Во всех этих образцах было зафиксировано потемнение исходного соединения. Потемнение, возникающее в атмосфере аргона говорит о том, что восстановление скорее всего идет за счет электронов, переходящих в зону проводимости, а не за счет водорода, выделяющихся в процессе фотокаталитической реакции.

Подобный процесс описывают авторы исследования [100] Они утверждают, что при использовании раствора глюкозы в качестве жертвенного агента, можно получить

наночастицы висмута на поверхности фазы Ауривиллиуса. Образцы, полученные подобным образом в растворе глюкозы, были исследованы на наличие металлического висмута методом фотоэлектронной спектроскопии, которая показала, что на поверхности образца не обнаружено висмута в восстановленном состоянии. Исследования по данному вопросу будут продолжены.

5. Выводы

- 1) Синтезированы четырехслойные и трехслойные висмутсодержащие титанаты, относящиеся к фазам Ауривиллиуса ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), Раддлесдена-Поппера ($\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$) и Диона-Якобсона ($\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$).
- 2) Соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ устойчивы к воздействию кислот при комнатной температуре и подвергаются разложению при повышенных температурах.
- 3) Получена протонированная и гидратированная форма $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ слоистого оксида $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ в разбавленных растворах азотной кислоты.
- 4) Термическое воздействие на протонированную и гидратированную форму $\text{H}_2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ приводит к последовательному протеканию процессов дегидратации, разложения протонированной формы и последующей конденсации, сопровождающейся образованием трехмерной структуры.
- 5) Определены структурные параметры, ширина запрещенной зоны и протестирована фотокаталитическая активность всех полученных соединений.
- 6) Ширины запрещенной зоны для всех полученных соединений находятся в диапазоне от 3,01-3,26 эВ, что соответствует преимущественно ближней области УФ-излучения.
- 7) Исследованные соединения не проявляют фотокаталитической активности в реакции выделения водорода из водно-спиртовой смеси ввиду возможного протекания конкурирующего процесса восстановления висмута.
- 8) В случае реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого под действием УФ облучения образцы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ проявляют умеренную фотокаталитическую активность, в то время, как $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ практически не активны.

- [1] F. S. Galasso, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds," *Pergamon Press Oxford*.
- [2] M. Johnsson and P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites," *John Wiley Sons, Ltd., New York*, p. 11, 2007.
- [3] Pena M. A. and J. L. G. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2017, 2001.
- [4] С. Г. . Зверева И.А., *Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды*, 2-е изд ed. СПб: СПб: BBM, 2011.
- [5] B. V. Beznosikov and K. S. Aleksandrov, "Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series," *Crystallogr. Reports*, vol. 45, no. 5, pp. 792–798, 2000.
- [6] N. A. Benedek, "Origin of ferroelectricity in a family of polar oxides: The dion-jacobson phases," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 7, pp. 3769–3777, 2014.
- [7] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, "Perovskites by Design : A Toolbox of Solid-State Reactions," *Society*, pp. 1455–1471, 2002.
- [8] J. Gopalakrishnan, "Chimie Douce Approaches to the Synthesis of Metastable Oxide Materials," *Am. Chem. Soc.*, vol. 7, no. 7, 1995.
- [9] M. Sato, J. Abo, T. Jin, and M. Ohta, "Structure and ionic conductivity of MLaNb₂O₇ (M = K, Na, Li, H)," *J. Alloys Compd.*, vol. 192, pp. 81–83, 1993.
- [10] K. Toda and M. Sato, "Synthesis and structure determination of new layered perovskite compounds, ALaTa₂O₇ and ACa₂Ta₃O₁₀ (A = Rb, Li)," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. c, pp. 1067–1071, 1996.
- [11] S. Di Tommaso, F. Giannici, A. Mossuto Marculescu, A. Martorana, C. Adamo, and F. Labat, "Toward tailorable surfaces: A combined theoretical and experimental study of lanthanum niobate layered perovskites," *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 2, 2014.
- [12] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, "Topochemical synthesis of three-dimensional perovskites from lamellar precursors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 12, pp. 2798–2803, 2000.

- [13] H. Kageyama, L. Viciu, G. Caruntu, Y. Ueda, and J. B. Wiley, "New magnetic materials obtained by ion-exchange reactions from non-magnetic layered perovskites," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. S585–S590, 2004.
- [14] J. L. Léa Gustin, "Synthesis of New Multiple Layered Dion-Jacobson Perovskites," *MRS Proc.*, vol. 1655, 2014.
- [15] O. Silyukov, M. Chislov, A. Burovikhina, T. Utkina, and I. Zvereva, "Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, no. 1, pp. 187–192, Oct. 2012.
- [16] S. Takakuwa, T. Saitoh, K. Toda, and F. Kanamaru, "Preparation and Ionic Substitution of Dion-Jacobson Type Compounds $\text{CsLa}(\text{M}, \text{Mn})\text{nO}_{3\text{n}+1}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; \text{n}=2,3$)," *Key Eng. Mater.*, vol. 169–170, pp. 243–246, 1999.
- [17] R. E. Schaak, E. N. Guidry, and T. E. Mallouk, "Converting a layer perovskite into a non-defective higher-order homologue: topochemical synthesis of $\text{Eu}_2\text{CaTi}_2\text{O}_7$," *Chem. Commun.*, vol. 10, no. 9, pp. 853–854, 2001.
- [18] C. H. Mahler, B. L. Cushing, J. N. Lalena, and J. B. Wiley, "Divalent ion exchange of alkaline-earth cations into the triple-layered perovskite $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$," *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, no. 11, pp. 1581–1586, 1998.
- [19] "A₂Ln₂Ti₃O₁₀ (A = K or Rb; Ln = La or Rare Earth): A New Series of Layered Perovskites Exhibiting Ion Exchange," *Inorg. Chem.*, vol. 26, no. 26, pp. 4299–4301, 1987.
- [20] T. W. S. Yip, E. J. Cussen, and D. a MacLaren, "Synthesis of $\text{H}(\text{x})\text{Li}(1-\text{x})\text{LaTiO}_4$ from quantitative solid-state reactions at room temperature.," *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 46, no. 5, pp. 698–700, 2010.
- [21] I. a. Zvereva, O. I. Silyukov, and M. V. Chislov, "Ion-exchange reactions in the structure of perovskite-like layered oxides: I. Protonation of NaNdTiO_4 complex oxide," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 81, no. 7, pp. 1434–1441, Aug. 2011.
- [22] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, " KLnTiO_4 (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A New Series of Ruddlesden–Popper Phases Synthesized by Ion-Exchange of HLnTiO_4 ," *J.*

Solid State Chem., vol. 161, no. 2, pp. 225–232, 2001.

- [23] T. W. S. Yip and E. J. Cussen, “Ion Exchange and Structural Aging in the Layered Perovskite Phases,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp. 6985–6993, 2013.
- [24] Y. Wang, X. Lai, X. Lü, Y. Li, Q. Liu, J. Lin, and F. Huang, “Tailoring the photocatalytic activity of layered perovskites by opening the interlayer vacancy via ion-exchange reactions,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 45, pp. 8703–8709, 2015.
- [25] A. Takagaki, T. Yoshida, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, and S. Hayashi, “Titanium niobate and titanium tantalate nanosheets as strong solid acid catalysts,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 31, pp. 11549–11555, 2004.
- [26] Y. Kobayashi, J. A. Schottenfeld, D. D. Macdonald, and T. E. Mallouk, “Structural Effects in the Protonic / Electronic Conductivity of Dion-Jacobson Phase Niobate and Tantalate Layered Perovskites,” *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 3185–3191, 2007.
- [27] Y. Li, G. Chen, C. Zhou, and Z. Li, “Photocatalytic Water Splitting Over a Protonated Layered Perovskite Tantalate $\text{H}_{1.81}\text{Sr}_{0.81}\text{Bi}_{0.19}\text{Ta}_2\text{O}_7$,” *Catal. Letters*, vol. 123, no. 1–2, pp. 80–83, 2008.
- [28] S. Akbarian-Tefaghi, E. Teixeira Veiga, G. Amand, and J. B. Wiley, “Rapid Topochemical Modification of Layered Perovskites via Microwave Reactions,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 4, pp. 1604–1612, 2016.
- [29] M. Shirata, Y. Tsunoda, W. Sugimoto, and Y. Sugahara, “Conversion of an Aurivillius Phase $\text{Bi}_2\text{SrNaNb}_3\text{O}_{12}$ into Its Protonated Form via Treatment with Various Mineral Acids,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 658, p. GG6.24.1-GG6.24.6, 2001.
- [30] Y. Sugahara, “Chemical processes employing inorganic layered compounds for inorganic and inorganic-organic hybrid materials,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 122, no. 1427, pp. 523–529, 2014.
- [31] M. Kudo, S. Tsuzuki, K. I. Katsumata, A. Yasumori, and Y. Sugahara, “Effects of selective leaching of bismuth oxide sheets in triple-layered Aurivillius phases on their photocatalytic activities,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 1–3, pp. 12–16, 2004.

- [32] M. Kudo, H. Ohkawa, W. Sugimoto, and et al, "A Layered Tungstic Acid $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with a Double-Octahedral Sheet Structure: Conversion Process from an Aurivillius Phase $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and Structural Characterization," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 14, pp. 4479–4484, 2003.
- [33] W. Sugimoto, M. Shirata, K. Kuroda, and Y. Sugahara, "Conversion of Aurivillius Phases $\text{Bi}_2\text{ANa}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ (A = Sr or Ca) into the Protonated Forms of Layered Perovskite via Acid Treatment," *Mater. Res.*, vol. 14, no. 6, pp. 2946–2952, 2002.
- [34] T. Sivakumar, R. Seshadri, and J. Gopalakrishnan, "Bridging the Ruddlesden-Popper and the Aurivillius phases: synthesis and structure of a novel series of layered perovskite oxides, $(\text{BiO})\text{LnTiO}_4$ (Ln = La, Nd, Sm).," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 46, pp. 11496–7, Nov. 2001.
- [35] J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha, V. Thangadurai, and G. N. Subbanna, "Transformations of Ruddlesden-Popper Oxides to New Layered Perovskite Oxides by Metathesis Reactions," *Chem. Phys.*, vol. 122, no. 9, pp. 6237–6241, 2000.
- [36] T. Sivakumar and J. Gopalakrishnan, "Transformation of Dion-Jacobson phase to Aurivillius phase: Synthesis of $(\text{PbBiO}_2)\text{MNb}_2\text{O}_7$ (M = La, Bi)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 1, pp. 39–45, 2005.
- [37] A. Kitada, Y. Tsujimoto, T. Yajima, K. Yoshimura, Y. Ajiro, Y. Kobayashi, and H. Kageyama, "Two-dimensional Frustrated Antiferromagnets (M Cl) LaNb_2O_7 (M = Mn, Co, Cr)," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 320, p. 12035, 2011.
- [38] Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. J. Uemura, T. Goko, A. a. Aczel, T. J. Williams, G. M. Luke, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nishi, Y. Ajiro, K. Yoshimura, and H. Kageyama, "Two-Dimensional S = 1 Quantum Antiferromagnet $(\text{NiCl})\text{Sr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 4625–4631, 2010.
- [39] L. Viciu, G. Caruntu, N. Royant, J. Koenig, W. L. Zhou, T. A. Kodenkandath, and J. B. Wiley, "Formation of metal-anion arrays within layered perovskite hosts. Preparation of a series of new metastable transition-metal oxyhalides, $(\text{MCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ (M = Cr, Mn, Fe, Co)," *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 13, pp. 3385–3388, 2002.
- [40] T. Sivakumar, K. Ramesha, S. E. Lofland, K. V Ramanujachary, G. N. Subbanna, and

- J. Gopalakrishnan, "2D – 3D Transformation of Layered Perovskites through Metathesis : Synthesis of New Quadruple Perovskites $A_2La_2CuTi_3O_{12}$ ($A = Sr, Ca$)," *Inorg. Chem.*, vol. 43, pp. 1857–1864, 2004.
- [41] G. Lagaly, "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds," *Solid State Ionics*, vol. 22, p. 43, 1986.
- [42] N. Kinomura and N. Kumada, "Intercalation of weak Lewis bases into $HTaWO_6 \cdot nH_2O$," *Solid State Ionics*, vol. 51, pp. 1–5, 1992.
- [43] C. Sun, P. Peng, L. Zhu, W. Zheng, and Y. Zhao, "Designed reversible alkylamine intercalation-deintercalation in the layered perovskite-type oxide $KCa_2Nb_3O_{10}$," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 24, pp. 3864–3870, 2008.
- [44] Y. Hong, "Reinvestigation of Dion-Jacobson Phases $CsCa_2Nb_2MO_9$ ($M = Fe$ and Al)," *Bull. Korean Chem. Soc*, vol. 27, no. 6, pp. 853–856, 2006.
- [45] Y. Hong and S.-J. Kim, "Intercalation of Primary Diamines in the Layered Perovskite Oxides, $HSr_2Nb_3O_{10}$," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 17, no. 8, pp. 730–735, 1996.
- [46] Y.-S. Han, I. Park, and J.-H. Choy, "Exfoliation of layered perovskite, $KCa_2Nb_3O_{10}$, into colloidal nanosheets by a novel chemical process," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 1277–1282, 2001.
- [47] S. Tahara and Y. Sugahara, "Interlayer Surface Modification of the Protonated Triple-Layered Perovskite $HCa_2Nb_3O_{10} \cdot xH_2O$ with n-Alcohols," *Langmuir*, vol. 19, no. 22, pp. 9473–9478, Oct. 2003.
- [48] C. H. Wang, K. B. Tang, D. K. Wang, Z. P. Liu, L. L. Wang, Y. C. Zhu, and Y. T. Qian, "A new carbon intercalated compound of Dion-Jacobson phase $HLaNb_2O_7$," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 22, pp. 11086–11092, 2012.
- [49] S. Tahara, T. Ichikawa, G. Kajiwarra, and Y. Sugahara, "Reactivity of the Ruddlesden–Popper Phase $H_2La_2Ti_3O_{10}$ with Organic Compounds: Intercalation and Grafting Reactions," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 9, pp. 2352–2358, May 2007.
- [50] K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, Y. Kitayama, and T. Kodama, "Pillaring of

- Ruddlesden–Popper perovskite tantalates, $\text{H}_2\text{ATa}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Sr}$ or $\text{La}_{2/3}$), with *n*-alkylamines and oxidenanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 8, pp. 773–779, 2006.
- [51] S. Tahara, Y. Takeda, and Y. Sugahara, “Preparation of organic-inorganic hybrids possessing nanosheets with perovskite-related structures via exfoliation during a sol-gel process,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 24, pp. 6198–6204, 2005.
- [52] S. Tahara, T. Okamoto, and Y. Sugahara, “Preparation of a nanocomposite consisting of a siloxane network and perovskite-related nanosheets via a sol-gel process,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 446–450, 2006.
- [53] S. Yoshioka, Y. Takeda, Y. Uchimaru, and Y. Sugahara, “Hydrosilylation in the 2D interlayer space between inorganic layers: Reaction between immobilized C=C groups on the interlayer surface of layered perovskite $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and chlorohydrosilanes,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 686, no. 1–2, pp. 145–150, 2003.
- [54] J. R. Boykin and L. J. Smith, “Rapid microwave-assisted grafting of layered perovskites with *n*-alcohols,” *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 9, pp. 4177–4179, 2015.
- [55] F. Giannici, A. Mossuto Marculescu, A. S. Cattaneo, C. Tealdi, P. Mustarelli, A. Longo, and A. Martorana, “Covalent and Ionic Functionalization of HLN Layered Perovskite by Sonochemical Methods,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 1, pp. 645–653, 2017.
- [56] M. a. Bizeto and V. R. L. Constantino, “Layered $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ exfoliation promoted by *n*-butylamine,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 12, pp. 1811–1820, Oct. 2004.
- [57] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, “Prying Apart Ruddlesden-Popper Phases : Exfoliation into Sheets and Nanotubes for Assembly of Perovskite Thin Films,” *Solid State Ionics*, no. c, pp. 3427–3434, 2000.
- [58] Y. Ebina, T. Sasaki, and M. Watanabe, “Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates,” *Solid State Ionics*, vol. 151, pp. 177–182, 2002.
- [59] S. Ida, C. Ogata, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, and Y. Matsumoto, “Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered

oxides, $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KLnNb_2O_7 , and $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln: lanthanide ion).,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 22, pp. 7052–9, Jun. 2008.

- [60] T. H. Wang, C. N. Henderson, T. I. Draskovic, and T. E. Mallouk, “Synthesis, exfoliation, and electronic/protonic conductivity of the dion-jacobson phase layer perovskite $\text{HLa}_2\text{TiTa}_2\text{O}_{10}$,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 898–906, 2014.
- [61] Q. Wang, Q. Gao, and J. Shi, “EXFOLIATION OF LAYERED TITANATE $\text{Cs}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}[-]_{x/404}$ INTO COLLOIDAL NANOSHEETS BY A MORE COMPETITIVE CHEMICAL PROCESS,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 154, pp. 3067–3073, 2004.
- [62] N. Sukpirom and M. M. Lerner, “Rapid exfoliation of a layered titanate by ultrasonic processing,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 333, no. 1–2, pp. 218–222, Aug. 2002.
- [63] Y. Hu and L. Guo, “Rapid Preparation of Perovskite Lead Niobate Nanosheets by Ultrasonic-Assisted Exfoliation for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 11 0, pp. 584–587, 2015.
- [64] K. Domen, Y. Ebina, S. Ikeda, A. Tanaka, J. Kondo, and K. Maruya, “Layered niobium oxides pillaring and exfoliation,” *Catal. today*, vol. 28, no. 1–2, pp. 167–174, 1996.
- [65] a Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, and a Valente, “Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of d-xylose into furfural,” *J. Catal.*, vol. 244, no. 2, pp. 230–237, Dec. 2006.
- [66] A. I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, R. Jimenez, H. Van Damme, and E. Ruiz-Hitzky, “Bio-nanocomposites by assembling of gelatin and layered perovskite mixed oxides,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 6, pp. 1602–1610, 2006.
- [67] S. Ida, C. Ogata, U. Unal, K. Izawa, T. Inoue, O. Altuntasoglu, and Y. Matsumoto, “Preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 29, pp. 8956–8957, 2007.
- [68] K. Maeda and T. E. Mallouk, “Comparison of two- and three-layer restacked Dion–Jacobson phase niobate nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen

- evolution,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 27, p. 4813, 2009.
- [69] F. Hashemzadeh, “Porous calcium niobate nanosheets prepared by an exfoliation-restacking route,” *Water Sci. Technol.*, vol. 73, no. 6, pp. 1378–1386, 2016.
- [70] Y. Hu and L. Guo, “Rapid preparation of perovskite lead niobate nanosheets by ultrasonic-assisted exfoliation for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen production,” *ChemCatChem*, vol. 7, no. 4, pp. 584–587, 2015.
- [71] B. Frit and J. P. Mercurio, “The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurivillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 188, no. C, pp. 27–35, 1992.
- [72] Z. Lazarevic, B. D. Stojanovic, and J. a. Varela, “An approach to analyzing synthesis, structure and properties of bismuth titanate ceramics,” *Sci. Sinter.*, vol. 37, no. 3, pp. 199–216, 2005.
- [73] S. Liu, M. Avdeev, Y. Liu, M. R. Johnson, and C. D. Ling, “A New $n = 4$ Layered Ruddlesden–Popper Phase $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ Showing Stoichiometric Hydration,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 4, pp. 1403–1411, 2016.
- [74] G. Nalini and T. N. G. Row, “Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ba, Sr$ or Pb),” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 275–281, 2002.
- [75] B. J. Kennedy, Q. Zhou, Ismunandar, Y. Kubota, and K. Kato, “Cation disorder and phase transitions in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases $ABi_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba, Pb$),” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 6, pp. 1377–1386, 2008.
- [76] J. Bobic, M. Vijatovic-Petrovic, and B. Stojanovic, “Aurivillius $BaBi_4Ti_4O_{15}$ based compounds: Structure, synthesis and properties,” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 7, no. 3, pp. 97–110, 2013.
- [77] J. Chen, W. Mei, C. Liu, C. Hu, Q. Huang, N. Chen, J. Chen, R. Zhang, and W. Hou, “Carbon-modified bismuth titanate with an enhanced photocatalytic activity under nature sunlight,” *Mater. Lett.*, vol. 172, pp. 184–187, 2016.
- [78] S. Kumar, M. Panneerselvam, P. Vinatier, and K. J. Rao, “Microwave Synthesis and

Sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, the Aurivillius Compound: Structural and Chemical Effects of Attempted Lithiation,” *Ferroelectrics*, vol. 306, no. 1, pp. 165–177, 2004.

- [79] J.-H. Choy, J.-Y. Kim, and I. Chung, “Neutron Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopic Analyses for Lithiated Aurivillius-Type Layered Perovskite Oxide, $\text{Li}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 5, pp. 7908–7912, 2001.
- [80] J.-Y. Kim, I. Chung, J.-H. Choy, and G.-S. Park, “Macromolecular Nanoplatelet of Aurivillius-type Layered Perovskite Oxide, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 2759–2761, 2001.
- [81] K. O. and M. M. T. Kijima, S. Kimura, Y. Kawahara, “Lithium-iodine intercalation in the ferroelectric layered compound $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-x}$,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 547, pp. 151–155, 1999.
- [82] Z. M. Cui, H. Yang, M. Zhang, H. M. Zhang, J. Y. Su, and R. S. Li, “Adsorption and Photocatalysis Performance of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Nanoparticles Synthesized via a Polyacrylamide Gel Route,” *Mater. Trans.*, vol. 57, no. 10, pp. 1766–1770, 2016.
- [83] D. Xie, T. Ren, and L. Liu, “Fabrication and Optical Properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}/\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Graded Ferroelectric Thin Films,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 68, no. 1, pp. 3–11, 2004.
- [84] P. Nayak, T. Badapanda, R. Pattanayak, A. Mishra, S. Anwar, P. Sahoo, and S. Panigrahi, “Structural, electrical, and optical behavior of strontium bismuth titanate ceramic,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 4, pp. 2132–2141, 2014.
- [85] K. S. and V. G. Amit Tanwar, “Optical and dielectric properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ films prepared from sol gel route,” <http://ieeexplore.ieee.org>, pp. 5–9.
- [86] Z. Chen, H. Jiang, W. Jin, and C. Shi, “Enhanced photocatalytic performance over $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheets with controllable size and exposed {001} facets for Rhodamine B degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 698–706, 2016.
- [87] Y. Du, Q. Hao, D. Chen, T. Chen, S. Hao, J. Yang, H. Ding, W. Yao, and J. Song, “Facile fabrication of heterostructured bismuth titanate nanocomposites: The effects

of composition and band gap structure on the photocatalytic activity performance,” *Catal. Today*, vol. article in, 2017.

- [88] H. Feng, D. Hou, Y. Huang, and X. Hu, “Synthesis of porous Bi₄Ti₃O₁₂ nanofibers by electrospinning and their enhanced visible-light-driven photocatalytic properties†,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 2028–2035, 2013.
- [89] Y. Guo, J. Li, Z. Gao, X. Zhu, Y. Liu, Z. Wei, W. Zhao, and C. Sun, “A simple and effective method for fabricating novel p-n heterojunction photocatalyst g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ and its photocatalytic performances,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 192, pp. 57–71, 2016.
- [90] X. Lin, Y. Gong, Y. Zhang, Y. Yan, and Q. Guan, “Influence of pH Value on Photocatalytic Activity of Bi₄Ti₃O₁₂ Crystals Obtained by Hydrothermal Method,” *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 2, pp. 209–213, 2014.
- [91] Y. Liu, M. Zhang, L. Li, and X. Zhang, “In situ ion exchange synthesis of the Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂S₃ heterostructure with enhanced photocatalytic activity,” *Catal. Commun.*, vol. 60, pp. 23–26, 2015.
- [92] Y. Liu, G. Zhu, J. Peng, J. Gao, C. Wang, and P. Liu, “One-step molten-salt method fabricated Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced photocatalytic activity,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 2, pp. 2172–2182, 2017.
- [93] K. Qian, Z. Jiang, H. Shi, W. Wei, C. Zhu, and J. Xie, “Constructing mesoporous Bi₄Ti₃O₁₂ with enhanced visible light photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 183, pp. 303–306, 2016.
- [94] W. F. Yao, H. Wang, X. H. Xu, S. X. Shang, Y. Hou, Y. Zhang, and M. Wang, “Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate Bi₄Ti₃O₁₂,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 13–14, pp. 1899–1902, Apr. 2003.
- [95] P. Zambrano, M. J. Sayagues, J. A. Navio, and M. C. Hidalgo, “Outstanding visible photocatalytic activity of a new mixed bismuth titanate material,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 394, pp. 16–24, 2017.
- [96] H. Zhang, M. Lü, S. Liu, L. Wang, Z. Xiu, Y. Zhou, Z. Qiu, A. Zhang, and Q. Ma,

- “Preparation and photocatalytic property of perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 2–3, pp. 716–721, Apr. 2009.
- [97] J. Zhang, L. Huang, P. Liu, Y. Wang, X. Jiang, E. Zhang, H. Wang, Z. Kong, J. Xi, and Z. Ji, “Heterostructure of epitaxial (001) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ growth on (001) TiO_2 for enhancing photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 71–78, 2016.
- [98] M. Zhang, Y. Liu, L. Li, H. Gao, and X. Zhang, “ BiOCl nanosheet/ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanofiber heterostructures with enhanced photocatalytic activity,” *Catal. Commun.*, vol. 58, pp. 122–126, 2015.
- [99] Y. Zhao, H. Fan, K. Fu, L. Ma, M. Li, and J. Fang, “Intrinsic electric field assisted polymeric graphitic carbon nitride coupled with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ heterostructure nanofibers toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 38, pp. 16913–16926, 2016.
- [100] Y. Li, Ling Zang, Y. Li, Y. Liu, C. Liu, Y. Zhang, H. He, C. Wang, and †Laboratory, “Photoinduced Topotactic Growth of Bismuth Nanoparticles from Bulk $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–8, 2002.